

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale 388 – Chimie physique et chimie analytique de Paris Centre

Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques / UMR 8235

Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d'origine biologique

Par Sara CHAKRI

Thèse de doctorat – Spécialité Chimie des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement le 15 décembre 2015 devant le jury composé de :

Ramon NOVOA
Valérie L'HOSTIS
Françoise FEUGEAS
Frédéric KANOUI
Bernard TRIBOLLET
Isabelle FRATEUR
Vincent VIVIER
Eliane SUTTER
Anouk GALTAYRIES

Professeur, Université de Vigo
Ingénieur chercheur, CEA Saclay
Professeur, INSA de Strasbourg
Directeur de recherche, ITODYS, Paris 7
Directeur de recherche, LISE, UPMC
Chargée de recherche, LISE, UPMC
Directeur de recherche, LISE, UPMC
Professeur IUFM, LISE, UPMC
Maître de conférences, CPS

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse
Invitée
Invitée

Remerciement

Je souhaite à travers ces lignes remercier les personnes qui m'ont aidée et soutenue afin de mener à bien ce travail de thèse effectué au sein du Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE) à l'Université Pierre et Marie Curie.

Je remercie ma directrice de thèse Madame Isabelle Frateur ainsi que mon co-directeur de thèse Monsieur Vincent VIVIER, tout d'abord pour m'avoir proposé ce sujet de recherche mais aussi et surtout pour m'avoir fait confiance, me permettant de mener à bien ce travail. Je leur exprime toute ma gratitude pour m'avoir aidée tout au long de ces trois années, pour m'avoir toujours conseillée, et fait bénéficier de leur savoir et de leur expérience.

J'aimerais remercier Monsieur François HUET pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour avoir mis à ma disposition tout le matériel nécessaire pour la réalisation de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Novoa RAMON et Madame Valérie L'HOSTIS pour avoir bien voulu témoigner l'intérêt qu'ils portent à ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs. Je souhaite également remercier Madame Françoise FEUGEAS d'avoir accepté que je fasse partie de ce projet mais aussi d'avoir accepté de faire partie de ce jury de thèse. Mes remerciements vont aussi à Monsieur Frédéric KANOUEFI pour avoir accepté de faire partie de ce jury de thèse mais aussi pour m'avoir aidée et reçue dans son laboratoire pour toutes les analyses de réflectométrie.

Mes remerciement les plus profonds et les plus sincères vont à monsieur Bernard TRIBOLLET pour l'aide et les conseils qu'il m'a prodigués tout au long de ce travail, mais aussi et surtout pour sa gentillesse et sa générosité en acceptant de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie également Madame Eliane SUTTER pour sa sympathie et son aide à la correction de ce manuscrit.

Je souhaite aussi remercier tous les collaborateurs du projet ANR, à savoir Monsieur Thierry MEULHEUC pour m'avoir fourni généreusement le bioadjuvant, Monsieur Pascal BOUSTINGOURY et Madame Sandrine MATEO pour m'avoir reçue et aidée avec toutes les analyses chimiques effectuées au sein de leurs laboratoires de la société Chryso.

Madame Sandrine ZANNA mérite de très amples remerciements pour sa contribution à ce travail de thèse à travers les dizaines d'heures passées à m'aider dans le traitement des analyses XPS.

Au cours de ma thèse j'ai eu la chance et le plaisir de rencontrer des personnes formidables qui sont devenues au fil du temps des amis. J'aimerais, à travers ces quelques lignes, remercier tous les post-doctorants, stagiaires et doctorants et particulièrement Btissam RESSAM d'avoir supporté mes sautes d'humeur ainsi que pour ses conseils.

Un très grand merci à Nour YAKDI pour son support moral tout au long de ces trois années. Je n'oublierai jamais les heures passées à chercher des termes improbables surtout quand ILHAM ne voulait jamais venir. Merci pour ton amitié sincère et merci pour ta bonne humeur. Je n'oublie surtout pas de remercier Affaf ALIOUAT pour m'avoir fait rire même dans les moments les plus sombres et pour m'avoir soutenu et encouragé.

A mon âme sœur Bouchra AMARA, je te remercie à travers ces lignes non seulement pour m'avoir soutenue même étant à des milliers de kilomètres, mais aussi pour avoir toujours eu les mots pour me reconforter.

A toi Ahmed FAKHRY, je présente avec amour toute ma gratitude. Merci pour ton soutien et ton amour inconditionnel. Tu es la meilleure rencontre que j'ai pu faire au cours de ces trois années. Je te remercie profondément pour ta présence, pour tes encouragements et surtout pour ton aide. C'est grâce à ton soutien et tes encouragements que j'ai pu franchir les obstacles les plus difficiles et aller encore plus loin.

Je n'oublie pas non plus de remercier mes parents pour m'avoir fait confiance, pour m'avoir guidée et encouragée tout au long de ces années. Je souhaite aussi remercier mes frères pour tous leurs conseils, et je sais que sans leur amour et leur réconfort, je n'en serai pas là.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale

CHAPITRE I : Etude bibliographique

1. Le béton armé	2
1.1. Le béton	2
1.1.1. Composition des bétons	3
1.1.2. Solution interstitielle des matrices cimentaires	7
1.1.3. Vieillissement du béton	8
1.2. Les armatures en acier	9
2. Passivation des armatures	10
2.1. Thermodynamique de la passivation	10
2.2. Composition et épaisseur de la couche passive	12
3. Corrosion des armatures	13
3.1. Mécanismes	14
3.2. Formes de la corrosion	17
3.3. Nature des produits de corrosion	17
3.4. Causes de dépassement des armatures	18
3.4.1. Pénétration des chlorures	19
3.4.2. Carbonatation	20
3.4.3. Réaction sulfatique	22
3.4.4. Autres facteurs influençant la corrosion des armatures	26
➤ Oxygène	26
➤ Humidité relative	27
➤ Température	27
➤ Composition et porosité du béton	27
➤ Résistivité du béton	28
3.5. Moyens de protection contre la corrosion	28
4. Les inhibiteurs de corrosion utilisés dans les bétons	29
4.1. Définition	29
4.2. Propriétés	30
4.3. Classification des inhibiteurs	30
4.3.1. Inhibiteurs organiques	31
4.3.2. Inhibiteurs minéraux	31

4.3.3.	Inhibiteurs anodiques	31
4.3.4.	Inhibiteurs cathodiques	32
4.3.5.	Inhibiteurs conduisant à la formation d'un film	32
4.4.	Inhibiteurs utilisés pour le béton armé (état de l'art).....	32
4.4.1.	Les nitrites	33
4.4.2.	Monofluorophosphate (MFP).....	33
4.4.3.	Les inhibiteurs organiques	34
4.4.4.	Les inhibiteurs verts	36
Conclusions		40
Références		

CHAPITRE II : Conditions expérimentales et techniques d'étude

1.	Matériau, électrolytes, bioadjuvant.....	55
1.1.	Acier	55
1.1.1.	Composition de l'acier	55
1.1.2.	Préparation des électrodes	56
1.2.	Solutions d'étude	58
1.2.1.	Solution de référence NaOH 0,1 M.....	58
1.2.2.	Solutions interstitielles synthétiques	58
1.2.3.	Solutions corrosives contenant des chlorures.....	61
1.3.	Bioadjuvant.....	61
2.	Méthodes	63
2.1.	Mesures électrochimiques	63
2.1.1.	Cellules électrochimiques	63
2.1.2.	Chronopotentiometrie : E_{corr} vs temps.....	65
2.1.3.	Courbes de polarisation	66
2.1.4.	Spectroscopie d'impédance électrochimique	66
2.1.5.	Instrumentation.....	74
2.2.	Analyses de surfaces.....	75
2.2.1.	Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	75
2.2.2.	Mesures de réflectivité de surface	80
3.	Procédures et dispositifs expérimentaux	83
3.1.	Mesures électrochimiques	83
3.2.	Analyses de surface	84
Références		

CHAPITRE III : Etude de la passivation de l'acier doux C15 en milieu alcalin

1. Solution de référence NaOH 0,1M.....	91
1.1. Etude préliminaire	91
1.1.1. Suivi de E_{corr} en fonction du temps d'immersion.....	91
1.1.2. Influence de la vitesse de rotation sur les courbes de polarisation.....	92
1.1.3. Influence de la vitesse de balayage sur les courbes de polarisation.....	95
1.2. Conditions nécessaires pour travailler en conditions stationnaires	96
1.3. Comportement anodique de l'acier doux C15	103
1.3.1. Courbe de polarisation anodique stationnaire	103
1.3.2. XPS.....	104
1.3.3. Diagrammes d'impédance.....	107
1.4. Comportement cathodique de l'acier doux C15	115
1.4.1. Courbes de polarisation cathodiques.....	115
1.4.2. Réflectométrie	117
1.4.3. Diagrammes d'impédance électrochimique cathodiques	122
Conclusions	142
Références	

CHAPITRE IV : Comportement à la corrosion généralisée de l'acier doux C15 en milieu béton avec et sans bioadjuvant

1. Influence de la composition de la solution interstitielle de bétons sur le comportement électrochimique de l'acier doux C15	147
1.1. Evolution du potentiel libre de corrosion en fonction du temps d'immersion et du milieu d'étude.....	149
1.2. Courbes de polarisation stationnaire anodiques	149
1.3. Epaisseur et composition de la couche d'oxydes formée à la surface de l'acier doux C15.....	151
1.4. Diagrammes d'impédance	160
2. Effet de la présence de bioadjuvant dans les solutions interstitielles synthétiques.....	165
2.1. Caractérisation de la couche d'oxydes : analyse XPS	165
2.1.1. Nature de la couche d'oxydes	165
2.1.2. Adsorption du bioadjuvant	166
2.1.3. Nature de la couche organique déposée	171

2.1.4 .Epaisseur de la couche d'oxydes et de la couche organique adsorbée.....	173
1.1. Mesures électrochimiques	177
1.1.1. Courbes de polarisation anodiques.....	177
1.1.2. Diagrammes d'impédance.....	180
Conclusions	184
Références	

Chapitre V : Comportement à la corrosion localisée de l'acier doux C15 en présence de chlorures et de Bioadjuvant

1. Comportement à la corrosion de l'acier doux C15 en milieu chlorures	190
1.1. Influence de la concentration en chlorures sur le comportement anodique de l'acier doux C15	191
1.2. Influence du pH sur le comportement à la corrosion de l'acier doux.....	195
1.3. Influence de l'immersion préalable en solution NaOH	197
2. Adsorption et effet de l'ajout du BA sur le comportement à la corrosion de l'acier doux C15 en présence de chlorures.....	198
2.1. Solutions contenant des chlorures à pH 13.....	199
3. Analyse de surface XPS	201
3.1. En solution S1 avec et sans ajout de BA	201
3.1.1. Adsorption du bioadjuvant	201
3.1.2. Nature de la couche organique déposée	206
Conclusions	208
Références	

Conclusion générale

Liste des figures.....	217
Liste des tableaux.....	224

Introduction générale

Le béton est le matériau de construction le plus utilisé dans notre société moderne. Il est capable de supporter des contraintes de compression très élevées alors que sa résistance aux efforts de traction est faible, d'où la nécessité d'utiliser des armatures métalliques. Le béton fournit à l'armature métallique une protection à la fois physique et chimique. La protection physique est assurée par la densité et la relative imperméabilité de sa structure. La protection chimique, quant à elle, provient de l'alcalinité très élevée ($\text{pH} > 13,5$) de la solution interstitielle contenue dans les pores du béton. Néanmoins cette protection n'empêche pas la corrosion de ces armatures. En effet, la corrosion des armatures métalliques constitue l'une des pathologies la plus fréquente qui induit la détérioration de structures en béton. Elle est le résultat de l'infiltration des ions chlorures ou de la carbonatation sous l'effet du dioxyde de carbone présent dans l'air, qui provoque une diminution du pH de la solution interstitielle jusqu'aux alentours de 9.

Les solutions classiques de protection anticorrosion des armatures sont l'augmentation de la profondeur d'enrobage des armatures, la protection cathodique des armatures et l'application en surface de produits hydrophobes ou d'inhibiteurs de corrosion. Dans ce dernier cas, les inhibiteurs de corrosion peuvent être soit badigeonnés sur les surfaces des bétons, soit ajoutés en masse lors de la fabrication du béton. Il existe une vingtaine de brevets proposant des produits à utiliser comme additifs dans le béton frais ou à appliquer sur les bétons durcis. Cependant, ces inhibiteurs contiennent des substances chimiques non éco-respectueuses.

L'objectif global de ce projet ANR dont ma thèse fait partie, est d'élaborer des produits respectueux de l'environnement sous la forme d'adjuvants qui doivent se substituer à des produits soumis à autorisation (réglementation REACH) pour remplir simultanément deux fonctions : limiter la biocontamination de la surface des bétons et améliorer la résistance à la corrosion de leurs armatures. Il s'agit donc de proposer de nouveaux produits permettant d'élaborer de nouveaux matériaux, c'est-à-dire des bétons éco-respectueux et plus résistants à des environnements naturels que le traditionnel béton au ciment Portland (CEM I).

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse réalisé au sein du Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE), dont les principaux objectifs consistent dans un premier temps à comprendre le comportement électrochimique en milieu alcalin de l'acier doux C15 utilisé généralement comme armature métallique dans les bétons de construction,

afin de pouvoir, dans un second temps, mieux évaluer l'influence de l'ajout du bioadjuvant développer dans le cadre de ce projet sur le comportement à la corrosion de l'acier doux.

Ce manuscrit de thèse est subdivisé en cinq chapitres, les résultats expérimentaux étant présentés dans les trois dernières parties.

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique. La composition du béton, de sa solution interstitielle, ainsi que son influence sur le comportement à la corrosion de l'acier utilisé comme armature métallique ont été plus spécifiquement détaillés. Puis l'accent a été mis sur les différents inhibiteurs de corrosion déjà étudiés dans le cas du béton.

Le deuxième chapitre présente les techniques expérimentales employées, à savoir les techniques électrochimiques (suivi de E_{corr} en fonction du temps d'immersion, les courbes de polarisation anodique et cathodique, et la spectroscopie d'impédance électrochimique) pour l'étude du comportement électrochimique de l'acier doux C15, ainsi que les techniques d'analyse de surface telles que la spectroscopie de photoélectrons X et la mesure de réflectivité de la surface.

Le travail expérimental s'est déroulé selon un programme divisé en trois étapes qui font l'objet de trois chapitres bien distincts.

Dans le chapitre III, nous avons étudié le comportement électrochimique de l'acier doux C15 dans une solution de référence (NaOH 0,1 M) afin de s'affranchir de l'influence des différents éléments entrant dans la composition de la solution interstitielle des bétons. Pour ce faire, des mesures électrochimiques (suivi de E_{corr} en fonction du temps d'immersion, courbes de polarisation anodiques et cathodiques, spectroscopie d'impédance électrochimique) ont été combinées à des analyses de surface par XPS et par réflectométrie.

Le chapitre IV présente les résultats obtenus dans les différentes solutions synthétiques représentatives de la solution interstitielle de béton. Dans un premier temps, l'influence de la composition chimique de la solution interstitielle de bétons jeunes sur le caractère protecteur du film d'oxydes formé à la surface d'un acier doux C15 a été évaluée, puis l'étude du comportement électrochimique de l'acier doux C15 immergé dans les différentes solutions

synthétiques représentatives de la solution interstitielle de béton en présence de bioadjuvants est présentée. Une étude détaillée du mécanisme d'adsorption du bioadjuvant à la surface de l'acier doux par XPS est également proposée dans ce chapitre.

Finalement, le chapitre V regroupe les résultats obtenus dans des solutions contenant différentes concentrations en chlorures, nous permettant ainsi d'évaluer l'effet inhibiteur de l'ajout du bioadjuvant en solution. En effet, ce chapitre présente les résultats préliminaires obtenus lors des derniers mois de la thèse, ouvrant ainsi la porte à de nouveaux essais qui feront l'objet des perspectives vers lesquelles ce travail pourrait déboucher.

CHAPITRE I

Etude bibliographique

1. Le béton armé

Le béton armé est l'assemblage judicieux et intime d'armatures métalliques, habituellement en acier doux, et de béton (figure I.1) afin de compenser la mauvaise tenue de ce dernier à la traction. Cet assemblage est rendu possible grâce au coefficient de dilatation thermique identique de ces différents matériaux. Le béton fournit aux barres d'acier une protection à la fois physique et chimique. La protection physique est assurée par la densité et la relative imperméabilité de sa structure. La protection chimique, quant à elle, provient de l'alcalinité très élevée ($\text{pH} > 12,5$) de la solution interstitielle contenue dans les pores du béton [1].



Figure I.1 : Photo d'une structure en béton au port de Troia (Portugal).

1.1. Le béton

Le béton est le matériau le plus consommé dans le monde après l'eau [2]. Il représente 90% du marché de construction [3]. C'est un matériau composite, alcalin ($\text{pH} > 12,5$) et fragile, issu d'un mélange de :

- liants : ciments artificiels (de 7% à 14% en volume) ;
- granulats naturels ou artificiels : sables, graviers... (60% à 70% en volume) ;
- eau (14% à 22% en volume) ;
- et éventuellement d'adjuvants : entraîneur d'air, plastifiant, inhibiteurs... (inférieur à 2% en volume).

1.1.1. Composition des bétons

1.1.1.1. *Le ciment*

Le ciment ou liant hydraulique est une poudre minérale, composée d'un ou de plusieurs constituants, les plus importants étant [4] :

- Le clinker obtenu par broyage d'une roche artificielle appelée cru (mélange de 80% de calcaire et de 20% d'argile) à 1450°C. Les principaux constituants du clinker sont les silicates tricalciques ($3\text{CaO}.\text{SiO}_2$) et bicalciques ($2\text{CaO}.\text{SiO}_2$), les aluminates tricalciques ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$) dont l'hydratation conduit à la formation de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), ainsi que les aluminoferrites tétracalciques ($4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$) [5]. Le clinker contient toujours des oxydes alcalins (Na_2O , K_2O) en faible quantité par rapport aux constituants minéraux. Leur dissolution partielle et progressive dans la solution interstitielle du béton permet le maintien d'un pH élevé (entre 12,4 et 13,6) qui va être un point essentiel pour la durabilité des armatures [6,7] ;
- Les laitiers obtenus par refroidissement brusque de scories fondues provenant du traitement des minerais de fer en haut fourneau. Chimiquement le laitier est un mélange de chaux (CaO , obtenue par calcination de calcaire), de silice et d'alumine. Le laitier présente des propriétés hydrauliques lui permettant de réagir avec l'eau sous l'effet d'un activant (clinker ou chaux)[8];
- Les cendres volantes ayant des propriétés pouzzolaniques (aptitude d'un matériau à se combiner à température ambiante et en présence d'eau à la chaux ou la portlandite);
- Les fillers qui sont des matières minérales améliorant les propriétés physiques du ciment;

- Les fumées de silice issues de la réduction de quartz par du charbon dans des fours utilisés pour la production de silicium et d'alliages de ferrosilicium.

Il existe plusieurs sortes de ciment offrant des caractéristiques différentes. Leur composition fait l'objet de la norme EN 197-1 [9] qui définit cinq types de ciment :

- Le CEM I (ciment Portland) constitué au moins de 95% de clinker et au plus de 5% de constituants secondaires;
- Les CEM II (ciment Portland composé) constitué au moins de 65% de clinker et au plus de 35 % de constituants secondaires : laitier de haut fourneau, fumée de silice (limitée à 10%), pouzzolanes, cendres volantes, schistes calcinés, calcaire;
- Le CEM III (ciment de haut fourneau) contient entre 36 et 86% de laitier de haut fourneau, et de 20 à 64% de clinker;
- Le CEM IV (ciment pouzzolanique) constitué de clinker et de 11 à 55% d'un mélange de fumées de silice, de pouzzolanes et de cendres volantes;
- Le CEM V (ciment composé) constitué de clinker, de laitier de haut fourneau, de pouzzolanes et de cendres volantes siliceuses.

1.1.1.2. Les granulats

Les granulats sont constitués d'un ensemble de grains minéraux de différentes dimensions (inférieurs ou égales à 125 mm). Ils sont obtenus lors de l'exploitation des gisements de sables et de graviers d'origine alluvionnaire terrestre ou marine, par concassage des roches massives (calcaires ou éruptives) ou encore par recyclage de produits tels que les matériaux de démolition. Leur nature, leur forme et leurs caractéristiques varient en fonction des gisements et des techniques de production. Les granulats font l'objet de la norme XP P18-545 [10].

1.1.1.3. L'eau

La teneur en eau est un facteur très important de la composition du béton et se détermine par le rapport de la masse d'eau sur la masse de ciment (noté E/C). L'influence de ce rapport aussi bien sur la porosité que sur la résistance mécanique est non négligeable. La

norme NF EN 1008 fixe les propriétés de l'eau utilisée dans la formulation des matériaux cimentaires [11].

1.1.1.4. Adjuvants

Les adjuvants se présentent sous forme de liquide ou de poudre. Ils sont incorporés en faible quantité (moins de 10 kg/m³) afin d'ajuster les propriétés des matériaux cimentaires [12]. Les adjuvants peuvent modifier l'ouvrabilité du matériau frais ainsi que sa rhéologie [13], et peuvent être incorporés sous forme de :

- plastifiants et superplastifiants réducteurs d'eau ;
- accélérateurs de prise ;
- retardateurs de prise, généralement à base d'hydrates de carbone, d'oxydes de zinc ou de plomb;
- entraîneurs d'air, à base de tensioactifs;
- hydrofuges de masse, à base d'acides gras;
- inhibiteurs de corrosion : ajoutés à l'eau de gâchage (la mise en contact du ciment et l'eau) ou appliqués à la surface des armatures métalliques ou du béton [14].

Les schémas présentés figure I.2 et I.3 résument les différentes étapes de fabrication du ciment et du béton.

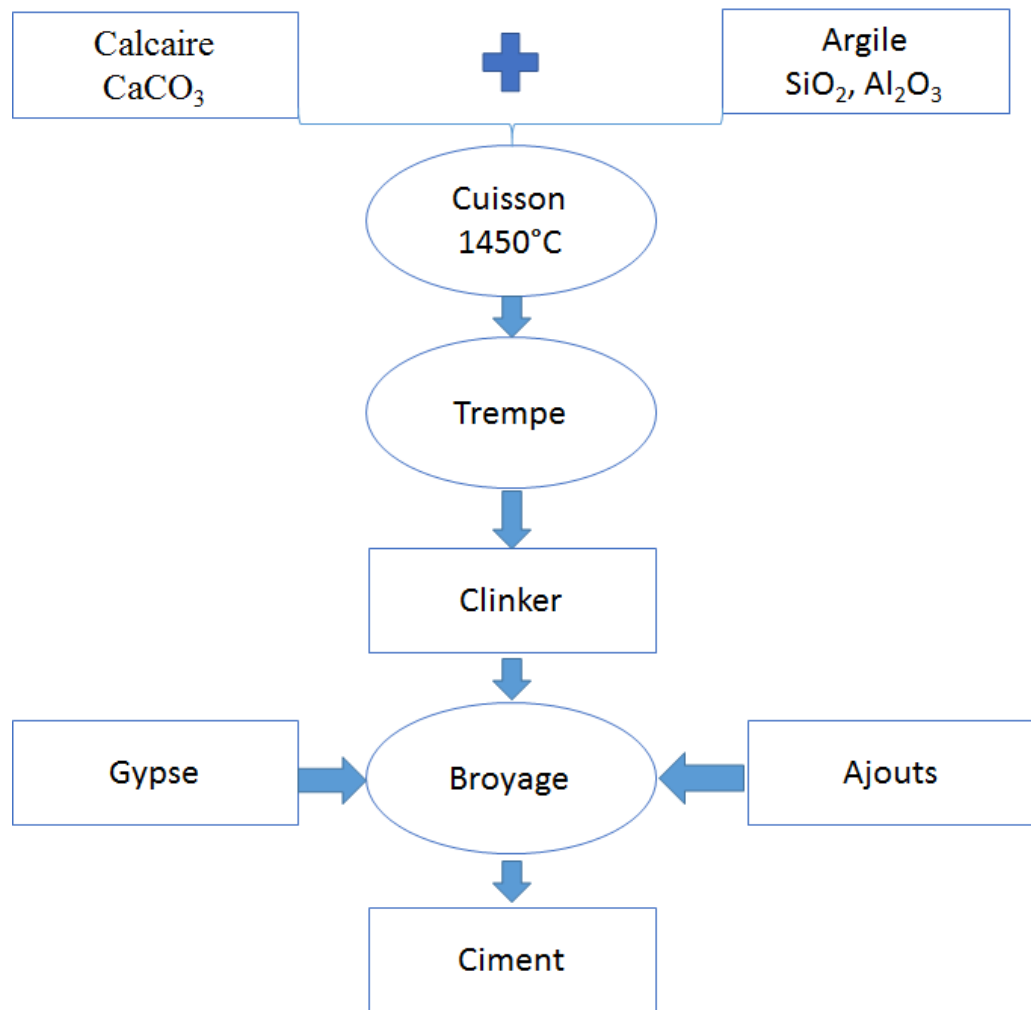


Figure I.2 : Procédé de fabrication du ciment.

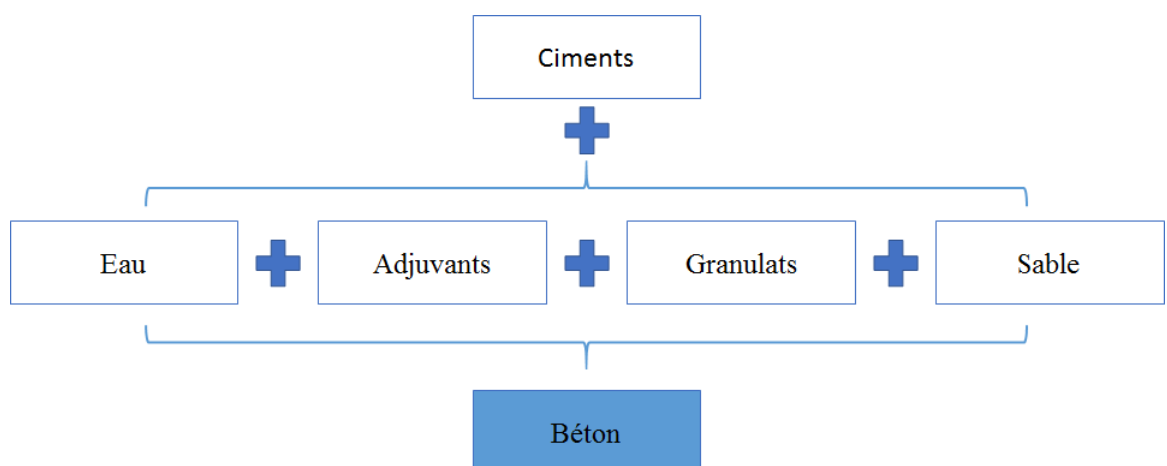
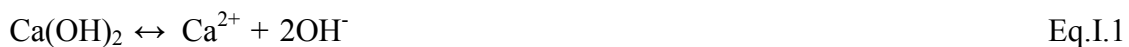


Figure I.3 : Procédé de fabrication du béton.

1.1.2. Solution interstitielle des matrices cimentaires

La solution interstitielle d'un béton résulte de la mise en solution des composés anhydres du ciment lors de son hydratation, ce qui conduit à la libération de grandes quantités de chaux saturant ainsi le liquide interstitiel présent dans le réseau poreux [15].

Cette solution interstitielle de béton peut être extraite en appliquant des pressions de 375 MPa à des pâtes de ciment durcies ainsi que l'ont décrit Longuet *et al.* [16,17]. La composition de la solution interstitielle peut être ainsi déterminée. Elle contient des cations tels que Ca^{2+} , Na^+ et K^+ et des anions tels que SO_4^{2-} et OH^- . Les ions calcium proviennent du gypse et de la portlandite. Les ions sodium et potassium sont issus des oxydes alcalins, tels que Na_2O et K_2O , présents dans le ciment. Quant aux ions sulfate, ils peuvent provenir du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ajouté lors de la fabrication du ciment, d'agents de contamination (chlorures ou sulfates) provenant de l'eau utilisée lors du gâchage [18]. Ainsi la présence de portlandite fixe le pH à 12,5 à 25°C et la concentration en calcium à 21 mmol/kg selon l'équilibre suivant :



La présence d'ions alcalins (Na^+ , K^+) augmente le pH de la solution interstitielle à 13,5. De ce fait, la composition de la solution porale dépend du type du ciment employé ainsi que de l'âge du béton [19,20].

Rothstein *et al.* ont suivi l'évolution de la concentration en éléments majoritaires de la pâte d'un Ordinary Portland Cement entre 1 et 568 heures après gâchage avec un rapport E/C = 0,35. Lors du processus d'hydratation de la pâte de ciment, deux étapes peuvent être mise en évidence :

- la première étape : entre quelques minutes et 6 heures après gâchage de la pâte de ciment, au cours de cette étape aucun changement significatif en concentration d'ions majoritaires n'est relevé.
- La deuxième étape : à partir de 12 h après le gâchage, une augmentation significative de la concentration en ions alcalin (Na^+ et K^+) est observée, due à

la diminution de la teneur en eau interstitielle. La consommation du gypse induit alors une forte diminution des concentrations en calcium et sulfate [21].

Leeman *et al.* [22], ont utilisé un ciment CEM I avec un rapport E/C = 0,31 et ont observé une forte augmentation de la concentration en ions sodium à partir d'un jour après gâchage indiquant ainsi la présence de sodium dans le clinker qui réagit lentement avec le temps. La concentration de potassium quant à elle évolue lentement en fonction du temps. La concentration en calcium chute considérablement suite à la consommation du gypse.

Diamond [23], a mis en évidence le fait que pour une solution interstitielle d'une pâte de ciment, les concentrations ioniques atteignent des valeurs constantes après seulement quatre jours. Il en est de même pour la valeur du pH de la solution qui se stabilise entre 12 et 13 en fonction de la nature du ciment.

1.1.3. Vieillissement du béton

Le vieillissement du béton armé est généralement attribué à la corrosion des armatures métalliques. On oublie souvent les réactions chimiques qui se produisent au sein de la structure en béton et qui contribuent à sa fragilisation, à l'apparition de fissures ouvrant le champ à la pénétration des ions chlorure, sulfate et du dioxyde de carbone (carbonatation induisant ainsi une diminution drastique du pH de la solution interstitielle, ce point sera détaillé § 3.4.2). La dégradation du béton se fait à partir de différentes attaques chimiques résultant de diverses réactions.

1.1.3.1. Réaction alcali-granulat

L'attaque chimique par alcali-réaction consiste en la formation d'un gel gonflant silico-calco-alcalin résultant de la réaction entre les granulats contenant des formes de silices réactives et la phase liquide interstitielle du béton contenant des alcalins comme le potassium et le sodium. Le gel étant confiné par la pâte de ciment environnante, il en découle des pressions internes, qui peuvent éventuellement conduire à l'apparition de déformations irréversibles, à la fissuration et à la détérioration de la pâte de ciment hydratée (figure I.4).

Cette attaque est favorisée par un milieu humide et une teneur en alcalins du béton élevée [24].



Figure I.4 : Mur en béton faïencé sous l'effet d'une réaction alcali-granulat [24].

1.1.3.2. Lixiviation

Le phénomène de lixiviation des bétons correspond à la mise en solution de certains constituants du béton notamment la portlandite, les silicates de calcium hydratés et les aluminates et sulfoaluminates de calcium hydratés. Etant donnée la basicité élevée de la solution contenue dans les pores du béton, la majorité des fluides (eaux de ruissellement sous l'effet de la pluie, eau de mer, eaux souterraines et neige) présentent un milieu acide, entraînant ainsi un déséquilibre chimique au sein de la structure. La formation et l'expansion des sels solubles ou insolubles entraîne alors la dégradation et la fragilisation du matériau cimentaire, en augmentant la porosité interne et en diminuant les propriétés mécaniques du béton [25].

1.2. Les armatures en acier

Il existe différents types d'armatures utilisées pour renforcer la mauvaise résistance à la traction du béton. L'acier doux ou acier au carbone qui a une grande limite élastique, est le plus utilisé dans le domaine du béton armé. Des recherches se sont intéressées à l'utilisation d'armatures insensibles à la corrosion telles que les aciers inoxydables ou encore des armatures en polymères renforcés de fibres [26]. Néanmoins, il a été montré par Perier *et al.* [27] qu'il fallait utiliser une quantité d'armatures composites plus importante que celle de

l'acier. L'utilisation de ces armatures composites est certes plus onéreuse que les armatures classiques, mais devrait diminuer les coûts de maintenance et de réparation requis. Pour l'heure, l'utilisation des aciers au carbone reste la solution privilégiée, en particulier pour un meilleur rapport qualité/prix. Les spécifications concernant les armatures sont détaillées dans les normes AFNOR NF A 35015 et NF A 35016.

2. Passivation des armatures

La passivation d'un métal est définie par un état où la vitesse de corrosion est ralentie suite à la formation d'un film passif de manière naturelle ou encore par voie chimique ou électrochimique. Ce film passif est une couche d'oxydes capable de protéger le métal de façon durable et présente une très grande importance car il constitue le point clé de la résistance à la corrosion des aciers. Les couches passives sont des films extrêmement minces dont l'épaisseur est généralement de l'ordre de quelques nanomètres et constitués d'oxydes et/ou d'hydroxydes métalliques. Leurs structures et leurs compositions sont souvent mal connues du fait de leur faible épaisseur qui rend difficile leur analyse [28].

Lors du coulage du béton, l'acier corrodé superficiellement après stockage à l'air libre se trouve plongé dans un milieu très basique (la solution interstitielle du béton). Cela forme autour de l'armature une fine couche d'oxydes en surface appelée couche de passivation [29,30,31,32]. Le béton durci constitue un environnement sain et protecteur à l'armature métallique. En raison de sa basicité (pH de l'ordre de 13), le béton est un milieu naturellement protecteur pour les armatures. Un tel pH contribue à la formation et au maintien d'une couche passive, adhérente et stable, sur la surface de l'acier [15].

2.1. Thermodynamique de la passivation

Le concept de passivation des armatures métalliques dans le béton fait appel au diagramme d'équilibre potentiel-pH de Pourbaix (E-pH) du système fer/eau [33]. Dans le cas des aciers utilisés dans les bétons, ce diagramme ne correspond pas exactement aux conditions réelles : les aciers utilisés sont des alliages à base de fer et non du fer pur et ils contiennent des impuretés ; la solution interstitielle des bétons, quant à elle, contient différents

ions (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ et SO_4^{2-}) à des concentrations qui peuvent être relativement importantes. Nous pouvons cependant supposer que, d'une manière qualitative, le phénomène de passivation est comparable pour les systèmes fer/ H_2O et acier doux/solution interstitielle.

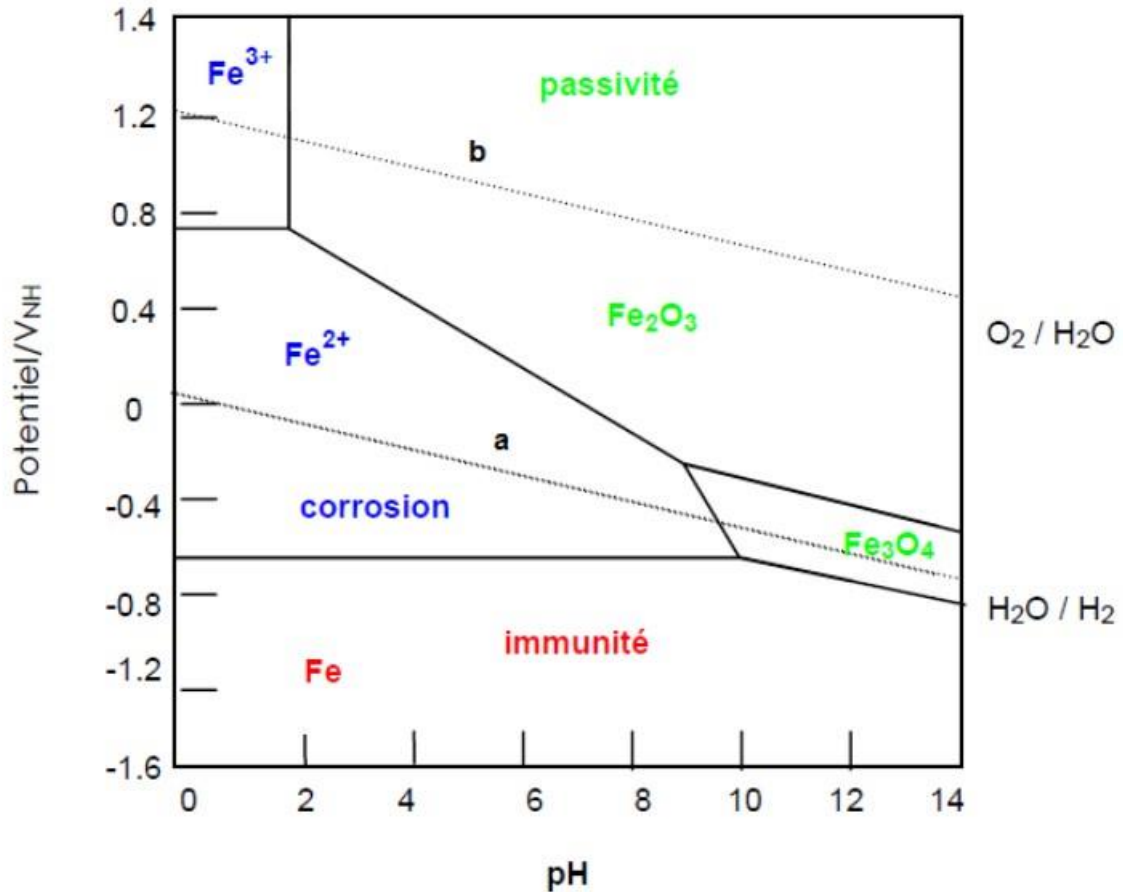


Figure I.5 : Diagramme de Pourbaix simplifié du système fer/eau, à 25°C et 1atm (pour $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-6} \text{ mol/L}$).

La figure I.5 montre un exemple de diagramme E-pH pour le fer en milieu aqueux dans les conditions de température et de pression standard ($T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$). Dans cet exemple, seules l'hématite (Fe_2O_3) et la magnétite (Fe_3O_4) sont prises en compte. La concentration en ions ferreux et ferriques dissous est de 10^{-6} mol/L . Ce diagramme met en évidence plusieurs domaines :

- corrosion du métal : zones où le fer est soluble sous forme d'ions (Fe^{2+} et Fe^{3+}) ;
- immunité du métal : zone où le métal ne réagit pas, domaine de stabilité du fer (Fe) ;
- passivation du métal : zones de stabilité des oxydes métalliques qui protègent le fer (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) ;

- stabilité thermodynamique de l'eau à la pression atmosphérique : région délimitée par les droites parallèles, en traits pointillés, (a) et (b).

Ce diagramme d'équilibre du système fer/H₂O montre la formation d'oxydes stables à la surface du fer dans des solutions à pH fortement basique et permet de prédire les réactions de corrosion lorsque le pH est abaissé. Cependant, il faut bien noter qu'en aucun cas, ces prévisions ne font intervenir des considérations cinétiques.

2.2. Composition et épaisseur de la couche passive

La composition de la couche d'oxydes formée à la surface de l'acier doux en contact avec le béton reste très mal connue malgré le nombre important d'études qui lui ont été consacrées. La complexité de la composition chimique de la solution interstitielle du béton ainsi que les différentes interactions entre l'acier et cette solution compliquent encore plus le travail (interactions entre les ions de la solution interstitielle et la couche passive par exemple). C'est la raison pour laquelle la plupart des travaux ont été menés sur des aciers en absence de matrice cimentaire afin de caractériser la composition du film d'oxydes qui passive la surface de l'armature. Des analyses par spectrométrie Auger (analyse de surface permettant de caractériser les premières couches atomiques) ont pu mettre en évidence la présence, dans cette couche, de l'oxygène sous forme d'oxyde ou d'hydroxyde. Le film semble être principalement composé d'oxyde ferrique ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et de magnétite (Fe_3O_4) [34]. Noda *et al.* [35] ont proposé une représentation schématique du film passif (Figure I.6). L'épaisseur de ce film, d'après des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique ou par détermination gravimétrique, est de l'ordre de quelques nanomètres (de 5 à 10 nm).

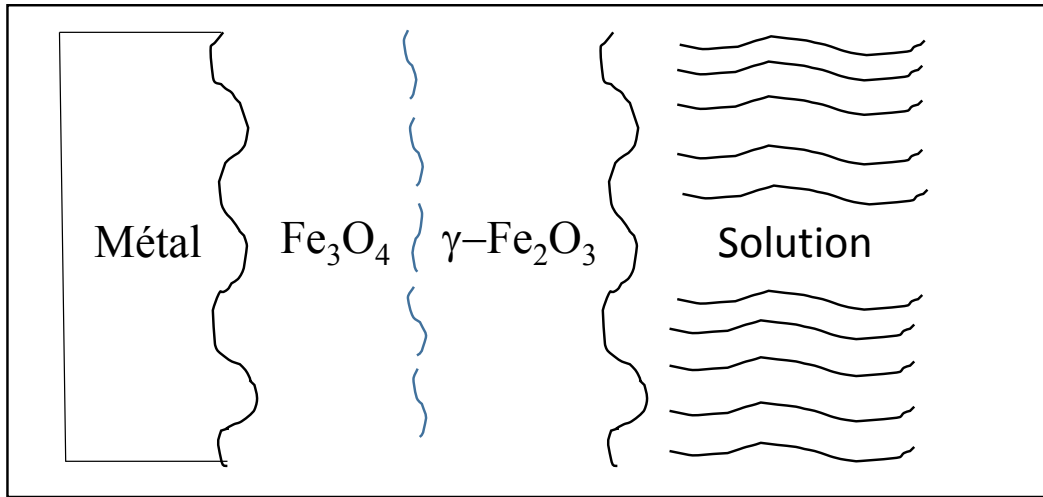


Figure I.6 : Film passif à la surface de l'acier doux [35].

En présence de Ca^{2+} le film passif formé à la surface de l'acier peut être aussi composé de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou FeOOH [36]. Certains auteurs ont montré la présence d'une couche d'oxydes composée de Fe_2O_3 et de Fe_3O_4 , dont l'épaisseur augmente progressivement avec le temps d'immersion [37]. Une structure spinelle $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a également été mise en évidence [37,38]. Selon Gunay *et al.* [39] le degré d'oxydation du fer présent dans la couche d'oxydes varie dans l'épaisseur de cette dernière : la couche interne est ainsi formée d'oxydes de Fe^{2+} protecteur, tandis que la couche externe est riche en oxyde et hydroxyde de Fe^{3+} moins protecteurs.

L'infiltration des ions chlorure et/ou la carbonatation du béton sous l'effet du dioxyde de carbone présent dans l'air, provoquant une diminution du pH jusqu'aux alentours de 9, conduit à la rupture du film passif et à l'initiation de la corrosion par piqûres [40]. De telles conditions peuvent induire une détérioration partielle voire complète de la structure en béton.

Ghods *et al.* [41] ont montré la présence d'une couche d'oxydes dont l'épaisseur est de l'ordre de 5 nm en utilisant l'imagerie STEM. Suda *et al.* [42] ont, quant à eux, relevé une épaisseur de couche d'oxydes égale à 7,5 nm.

3. Corrosion des armatures

Le terme corrosion provient du latin *corrodere*, qui signifie ronger, attaquer. La corrosion est définie comme étant la dissolution anodique d'un matériau métallique (métal, alliage). Cette dissolution résulte d'interactions physico-chimiques entre le matériau et son environnement, entraînant la modification des propriétés du matériau (mécaniques, électriques, esthétiques...). En présence d'eau et d'oxygène et pour des valeurs de pH inférieures à 10,5, ce film devient instable et peut alors se dégrader au fil du temps [40].

La carbonatation et la pénétration d'ions chlorure sont les deux phénomènes les plus connus induisant la dépassement et donc l'initiation de la corrosion de l'acier. Ils interagissent entre eux en changeant la structure du réseau poreux. La carbonatation peut affecter la diffusion des chlorures au sein du béton, de par son influence sur la porosité de ce dernier [43]. La surface de l'acier se corrodant fonctionne alors comme une électrode mixte formée d'anodes et de cathodes reliées électriquement par le corps de l'acier lui-même, siège alors de réactions parallèles et simultanées. L'eau interstitielle dans le béton fonctionne comme un électrolyte complexe. Par conséquent, en présence d'anions agressifs, un accroissement du fonctionnement en pile de corrosion se produit, accompagné d'un potentiel électrochimique à la surface de l'acier [8,44,45].

L'apparition de fissures constitue souvent le premier signe visible de la corrosion. Plus la corrosion de l'armature progresse avec la formation de nouveaux oxydes (dont le volume est au moins deux fois supérieur à celui du fer initial), plus le béton risque de s'effriter ou de se délaminer au point d'exposer son armature au milieu ambiant. Le mécanisme de corrosion est détaillé dans ce qui suit.

3.1. Mécanismes

La corrosion de l'acier dans un béton est un phénomène électrochimique [46]. Elle résulte de la différence de potentiel électrique due aux hétérogénéités du matériau et du milieu environnant. L'armature joue le rôle à la fois d'anode, de cathode et de conducteur électrique, la solution interstitielle de béton étant l'électrolyte. Ce phénomène peut se dérouler en deux étapes [44,47,45].

- *Première étape*

En présence d'un électrolyte (solution interstitielle du béton), l'acier s'oxyde en ions ferreux (Fe^{2+}) selon la réaction suivante :



Les ions ferreux Fe^{2+} en solution peuvent s'oxyder en ions ferriques Fe^{3+} .

Pour compenser la charge échangée lors de la réaction anodique (Eq.I.2) la réaction cathodique de réduction de l'oxygène dissous se produit sur la même électrode (Eq.I.3) générant un courant égal (en valeur absolue) à celui de la réaction anodique :



En milieu fortement alcalin (béton sain), les ions hydroxyle (OH^-) dans la solution interstitielle se combinent aux ions ferreux (Fe^{2+}) et précipitent en hydroxyde ferreux à la surface de l'acier, lorsque la concentration en ions ferreux (Fe^{2+}) est assez élevée :



- *Deuxième étape*

L'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ peut réagir avec l'eau et l'oxygène présents à la surface de l'armature pour former de l'oxyde ferrique hydraté ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$) ou de la magnétite hydratée ($\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$), ou bien évoluer en goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) ou lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) selon les différentes réactions suivantes :



Liu et Weyers,[48] ont schématisé le mécanisme de corrosion de l'acier dans le béton comme présenté sur la figure I.7.

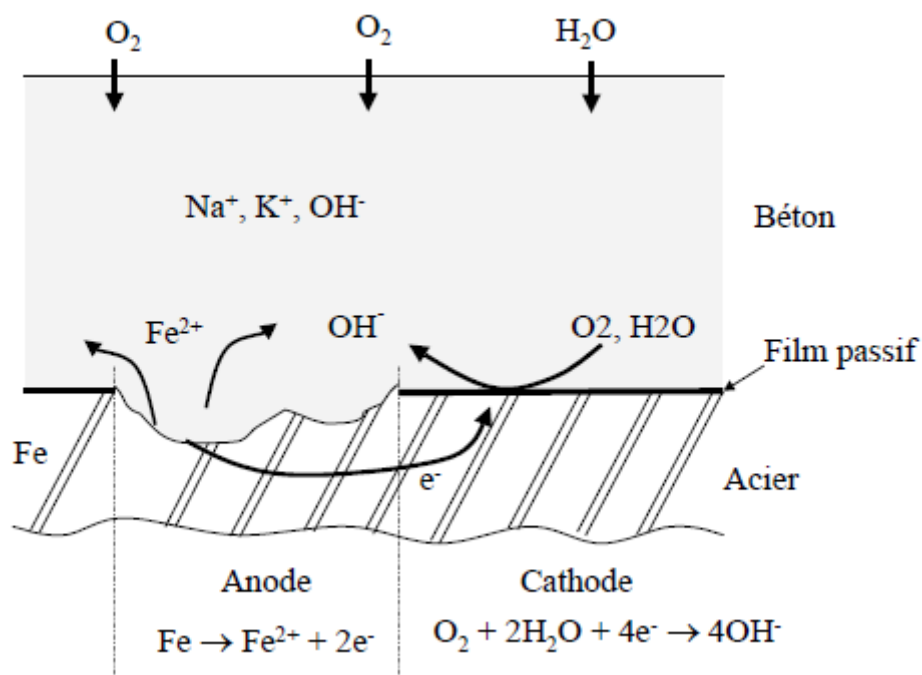


Figure I.7 : Mécanisme de corrosion de l'acier dans le béton [48].

En fonction des paramètres comme le pH de la solution interstitielle et la concentration en oxygène à l'interface acier-béton, les oxydes et hydroxydes de fer formés peuvent avoir des formules plus complexes que celles citées précédemment. Ils peuvent faire entrer dans leur composition un certain nombre de molécules d'eau permettant la formation de nombreux produits à partir d'un même état oxydé [48]. Cependant, tous ces produits ont un volume plus important que le métal à l'état initial [49] et leurs formations créent ainsi des contraintes importantes qui peuvent engendrer la fissuration du béton et des ruptures d'adhérence entre le béton et son armature.

L'hydroxyde ferreux est un composé instable en milieu aéré. Son oxydation, seconde étape de l'oxydation du fer en milieu aqueux, gouverne la nature des produits finaux. La transformation de Fe(OH)₂ conduit à l'obtention de divers composés [50].

Selon Tutti [51], la corrosion des armatures du béton, se déroule en deux étapes comme présenté sur la figure I.8.

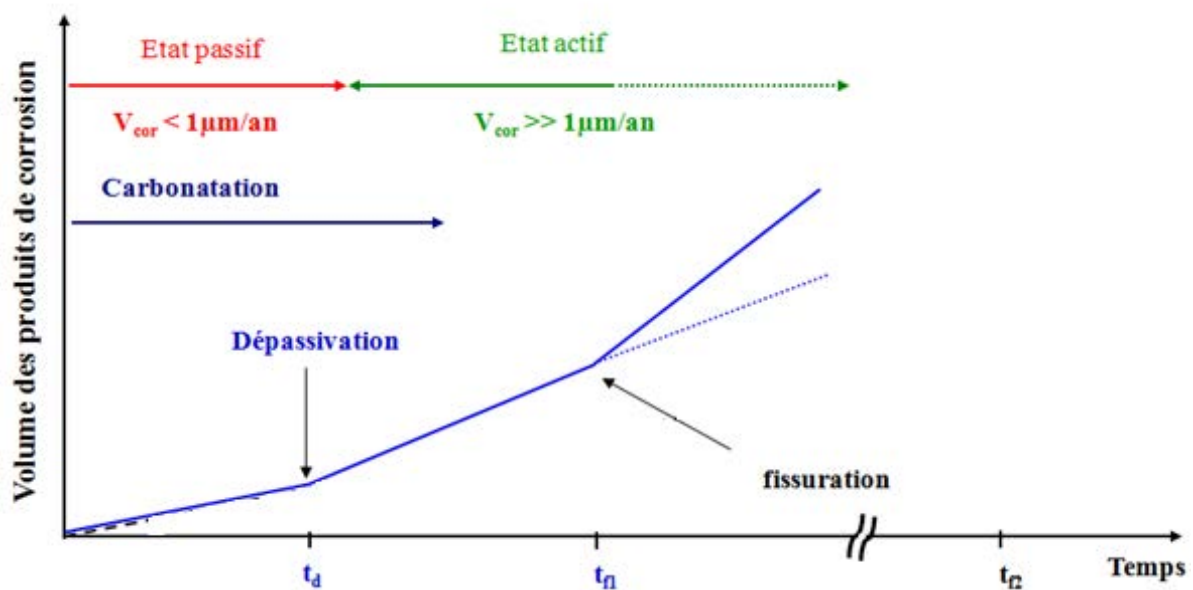


Figure I.8 : Diagramme de Tutti présentant les étapes de dégradation d'une armature de béton armé, (t_d date de dépassivation, t_f date d'apparition de la première fissure).

- La première étape est caractérisée par un état passif de l'armature métallique. Lors de cette période, la couche d'oxydes formée à la surface est stable et la vitesse de corrosion est faible. Les espèces agressives pénètrent dans le béton pour atteindre un seuil de concentration suffisant au niveau de l'acier susceptible d'entraîner sa dépassivation. Cette dépassivation, survenant à un temps t_d , peut être engendrée par la carbonatation et/ou la pénétration des ions chlorure.
- Une deuxième étape où la corrosion est dite « à l'état actif » suite à la modification de la composition de la solution interstitielle au voisinage de l'armature. Les oxydes et hydroxydes produits par des réactions d'oxydation à la surface de l'acier commencent à s'accumuler. La formation de ces produits d'oxydation expansifs va alors entraîner un gonflement qui finira par provoquer la fissuration de l'enrobage de béton à un temps t_f . Un tel comportement conduit à une accélération de la corrosion de par la création de nouveaux chemins préférentiels pour les agents agressifs [52].

3.2. Formes de la corrosion

La corrosion des aciers dans les ouvrages en béton armé est de deux types [53] :

- Corrosion localisée par piqûres : ce type de corrosion a lieu si les zones anodiques sont de petites taille et se trouvent à des endroits fixes et si la surface des zones cathodiques excède largement celle des zones anodiques [54]. Cette attaque est généralement observée en présence de chlorures [55].
- Corrosion généralisée : cette corrosion est uniforme et se caractérise par l'existence de plusieurs processus électrochimiques élémentaires. Cette corrosion est généralement causée par la carbonatation du béton.

3.3. Nature des produits de corrosion

La corrosion de l'acier entraîne l'accumulation de couches de produits de corrosion hétérogènes à l'interface entre l'armature et le béton. Ces couches sont constituées de différents produits issus de la corrosion du fer comme présenté sur la figure I.9 [56,57,58].

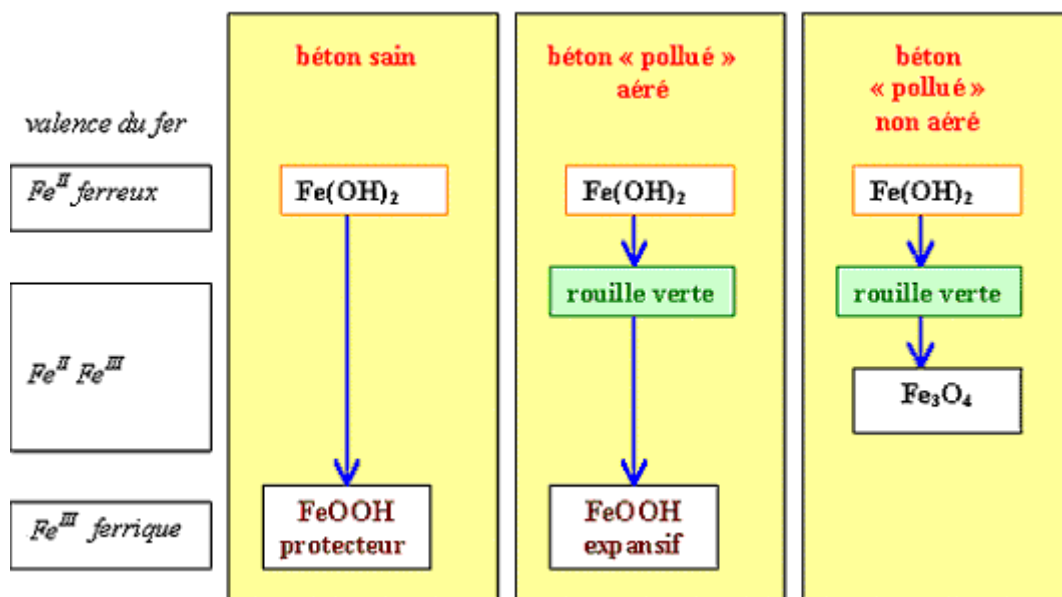


Figure I.9 : Formation des produits de corrosion du fer dans un béton sain ou pollué [59].

Dans le cas d'un béton sain, une couche d'oxydes et/ou d'hydroxyde se forme à la surface de l'armature la protégeant ainsi contre la corrosion. Dans le cas d'un béton pollué (en contact avec des chlorures ou subissant une carbonatation), l'hydroxyde ferreux (Fe(OH)₂)

formé suite à la dissolution du fer, se transforme en des produits de couleur verte, appelés « rouille verte ». Ces rouilles vertes comportent à la fois du fer divalent (Fe^{2+}) sous forme de Fe_2O_3 , H_2O et trivalent (Fe^{3+}) sous forme de Fe_3O_4 , H_2O permettant la formation d'autres types d'oxydes en proportions variables. Ils sont composés de géothite ($\alpha\text{-FeOOH}$), de lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) et de magnétite (Fe_3O_4) [42,60,61]. Comme mentionné précédemment, leur formation s'accompagne d'une expansion de volume qui conduit rapidement à l'apparition de tensions internes autour de l'armature et dans le béton conduisant *in fine* à la rupture du béton.

3.4. Causes de dépassivation des armatures

La dépassivation de l'acier ou la rupture du film passif formé à sa surface se produit suite à la diminution de l'alcalinité de la solution interstitielle, le rendant ainsi susceptible à la corrosion [40,62]. Souvent cette rupture se produit de par l'action de deux agents : le dioxyde de carbone CO_2 (carbonatation) et les ions chlorure [63,64,65,66]. Par ailleurs, des études récentes ont montré l'influence non négligeable des ions sulfate sur la passivation des armatures métalliques [31,67].

3.4.1. Pénétration des chlorures

La corrosion des armatures engendrée par les ions chlorure est connu pour être la principale cause de dégradation des structures en béton. En fait lorsque la concentration en ions chlorure augmente, la conductivité du béton augmente, favorisant ainsi la diffusion des ions chlorure vers l'armature [68,69]. Il en résulte alors une corrosion dite par piqûres.

Les ions chlorure présents dans le béton peuvent provenir des composants du béton (granulats marins, adjuvants ou accélérateurs de prise incorporés au moment du malaxage) [22] ou encore pénétrer dans l'ouvrage au fil du temps par diffusion à partir du milieu extérieur (eau de mer, sels de déverglace) [32]. Leur présence dans l'eau interstitielle détruit le film passif formé à la surface de l'armature métallique [70,71,72,73] initiant ainsi la corrosion par piqûres. En fait, la surface des zones cathodiques (Zones passivées) devient plus importante par rapport à la surface des zones anodiques, il s'ensuit alors une dissolution qui croît en profondeur, formant ainsi des piqûres et des cavernes [43].

Les ions Cl^- réagissent avec les ions Fe^{2+} pour former du chlorure de fer. Celui-ci réagit avec les ions hydroxyle, pour donner de l'hydroxyde de Fe II ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) qui s'oxyde et forme des tâches de rouille observées à la surface du béton et qui sont caractéristiques d'une corrosion par action des chlorures.

Le mécanisme accepté est le suivant [43] :



Ces réactions contribuent à la diminution du pH de la solution interstitielle entre 3 et 8 [74,75].

Lorsque la teneur en chlorures atteint ou dépasse une valeur critique ou valeur seuil, le processus de corrosion s'initie. Cette valeur limite est, en réalité, fonction du ratio entre la concentration des ions chlorure et celle des ions hydroxyle présents dans la solution interstitielle. A partir de cette teneur critique en chlorures, une armature peut se corroder localement pour autant qu'elle soit mise en présence d'eau et d'oxygène [68,76].

Cette teneur critique dépend en partie du pH. L'expérience montre que plus le milieu a un pH élevé, plus la concentration en chlorures doit être élevée afin d'amorcer la corrosion [77].

Dans la cas du béton armé la concentration en hydroxydes dans la solution interstitielle agit de façon significative sur la proportion des chlorures liés (combinés à des hydrates de ciments et à des agrégats, ou adsorbés physiquement sur les parois des pores) [78,79, 80]. Cette valeur seuil en chlorures peut également varier en fonction de nombreux facteurs (cations associés aux chlorures, teneur en oxygène, humidité relative, température, degré d'hydratation du ciment, porosité, ajouts, composition de l'acier...). La corrosion des

armatures s'amorce dès que la teneur en ions chlorure au niveau des armatures atteint un certain seuil de dépassement.

Saremi *et al.* [32] ont montré qu'un rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ égal à 0,6 correspond à la valeur seuil pour une solution interstitielle de béton au-delà de laquelle la corrosion par piquûre est initiée. De leur côté Carnot et al.[81] ont mis en évidence par impédance électrochimique, la présence de corrosion par piquûre d'un acier E24 dans une solution à pH 11, avec un rapport $[Cl^-]/[OH^-] = 1,5$.

D'une façon pratique, on estime généralement que l'amorçage de la corrosion peut avoir lieu lorsque la teneur totale en chlorures dépasse 0,4% à 0,6% en poids par rapport au ciment [77].

3.4.2. Carbonatation

Le dioxyde de carbone CO_2 est présent dans l'air à une teneur variant de 0,03% à 0,05% en volume selon que l'on se trouve en ambiance rurale ou urbaine [82], et peut pénétrer dans le béton par les réseaux poreux ou fissurés. En présence d'eau, il provoque une réaction chimique avec la pâte de ciment hydratée, dite de carbonatation.

La carbonatation entraîne des modifications importantes de la microstructure de la matrice cimentaire avec une diminution de la porosité totale suite à la précipitation de $CaCO_3$ [83, 84, 85]. Dans les conditions normales de température et d'humidité, le CO_2 se dissout dans la solution interstitielle sous la forme d'acide carbonique H_2CO_3 . Ce diacide se dissocie et libère des ions H^+ dans le milieu ce qui provoque une diminution du pH (pouvant aller jusqu'à des valeurs de 9) [86, 87]. L'abaissement du pH de la solution interstitielle détruit la couche passive environnant l'armature. Néanmoins, la portlandite réagit en tant que tampon et se dissout pour rétablir le pH dans cette solution interstitielle [88] :



Parallèlement à ces réactions, les ions carbonates vont réagir avec les ions calciums libérés par la portlandite pour former de la calcite (carbonate de calcium).



D'où la réaction globale de la carbonatation de la portlandite :



Selon Peter *et al.* [89] et Castellote *et al.* [90], les CSH (silicates de sodium hydraté) peuvent aussi se carbonater et se transformer en un gel de silice amorphe en équilibre avec les ions silicates et le CaCO_3 . De leur côté Borges *et al.* [91] ont montré l'effet négligeable de cette réaction à cause de densité élevée des CSH qui les rend peu accessible à la carbonatation.

Enfin, les ions alcalins Na^+ et K^+ se carbonatent rapidement en des composés solides comme Na_2CO_3 et K_2CO_3 en présence d'ions carbonates [90] :



Le taux de carbonatation dépend principalement de l'humidité relative, de la concentration en CO_2 , et de la température et de l'environnement où le béton est placé [92].

La carbonatation n'est pas nocive pour le béton, mais elle modifie toutefois ses propriétés telles que la résistance mécanique, le module d'élasticité, ainsi que la porosité capillaire et la perméabilité aux gaz et aux liquides. En effet, la formation du carbonate de calcium a lieu dans les espaces libres du matériau cimentaire, ce qui entraîne une réduction significative de la porosité. La présence de cendres volantes et de laitiers peuvent aussi accélérer la vitesse de carbonatation [93].

Ollivier *et al.* [94] ont étudié les différents facteurs influençant la vitesse de carbonatation dans le béton. Les plus importants sont :

- Le rapport E/C : la porosité des matériaux cimentaires est influencée par le rapport E/C. Une grande quantité d'eau conduit à un excès de porosité favorisant la pénétration de gaz et en particulier du CO_2 .

- Le dosage du ciment : plus le dosage en ciment est élevé, plus la quantité de matière susceptible de se carbonater est importante [84] .
- Le type de ciment : les ciments avec des constituants secondaires (laitiers, cendres volantes, pouzzolane) ont naturellement une teneur en composés susceptibles de se carbonater inférieure à celle du ciment Portland.

3.4.3. Réaction sulfatique

La pénétration des chlorures et la carbonatation restent les deux paramètres les plus connus et étudiés lors de l'évaluation de la corrosion des armatures du béton. Néanmoins, les études s'orientent de plus en plus vers l'influence des sulfates, qu'ils soient internes ou externes à la matrice cimentaire. En effet, ces ions peuvent provenir d'une source externe, telle que les sols, les eaux souterraines, les eaux d'infiltration ou l'atmosphère, mais aussi d'une source interne, telle que les adjuvants, l'eau de gâchage ou le ciment lui-même.

L'action des ions sulfate sur le béton se traduit par la formation de l'ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaOSO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), hydrate à caractère gonflant résultant de la réaction entre les ions sulfate et les granulats. Les sulfates sont alors susceptibles d'être libérés dans le béton durci et de provoquer ainsi des dégradations plus ou moins importantes du matériau (expansion, augmentation de la porosité...) [95,96,97].

Abd El Haleem *et al.* ont mis en évidence l'effet néfaste des ions SO_4^{2-} sur le comportement à la corrosion d'un acier doux [31,60]. En milieu alcalin sulfaté, une compétition s'établit entre la croissance/cicatrisation du film d'oxydes par les ions OH^- et sa destruction par les ions agressifs SO_4^{2-} . Lorsque la concentration en sulfate est suffisamment élevée, le processus de destruction de la couche d'oxydes prédomine, pouvant ainsi induire une corrosion par piqûres du matériau. Par ailleurs, Ghods *et al.* [18] ont montré que la présence de SO_4^{2-} dans la solution porale avait un effet néfaste significatif sur les propriétés protectrices des films passifs formés à la surface de l'acier.

3.4.3.1. Source externe

Les sulfates présents dans le béton peuvent provenir des composés du béton étant donné la présence naturelle de sulfate dans les sols. Leur teneur, relativement faible, est

comprise entre 0,01 et 0,05% en masse de sol sec [98]. Cependant, dans certaines régions, les sols peuvent contenir des sulfates de calcium (gypse de formule $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et anhydrite de formule CaSO_4) avec pour conséquence une teneur en sulfates importante dans le milieu. Ils peuvent aussi provenir des eaux souterraines qui peuvent se charger en ions sulfate SO_4^{2-} , lorsqu'elles sont au contact avec certains sols contenant par exemple des sulfates de sodium, de potassium ou de calcium. Comme le précise Planel [99], la teneur en sulfates dépend du site, du massif et de la nature des roches. Ces sulfates possèdent en général une solubilité élevée dans l'eau, exceptée pour le gypse.

Ils sont aussi présents dans les environnements industriels et dans les grandes agglomérations urbaines, l'atmosphère pouvant se charger en dioxyde de soufre (SO_2) résultant de la combustion des charbons et des fiouls. En présence d'oxygène et d'humidité, le dioxyde de soufre peut former de l'acide sulfurique H_2SO_4 . Sa présence conduit à des salissures et à la dégradation de certaines façades, souvent dues à la formation superficielle de gypse, issu de la réaction entre l'acide sulfurique et la chaux ou le carbonate de calcium, et à la fixation de poussières [100].

3.4.3.2. *Source interne*

Lorsqu'il s'agit d'une attaque interne, les sulfates proviennent presque uniquement des sulfates de calcium (gypse) qui se trouvent dans le béton dès sa confection. Par conséquent, ces derniers sont uniformément répartis dans la pâte hydratée. Il faut noter que la formation de l'ettringite n'est pas le seul paramètre provoquant l'endommagement du béton ; c'est plutôt la formation du gypse qui contribue à la fissuration, la lixiviation et le délaminage des couches superficielles [101].

La source des sulfates internes peut être :

- le ciment Portland (CEM I) qui est composé de clinker et de sulfates de calcium fournissant des ions sulfate. Le clinker lui-même est aussi une source de sulfates puisque, suivant sa provenance géographique, il peut en contenir en proportions

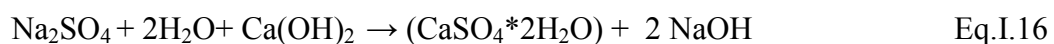
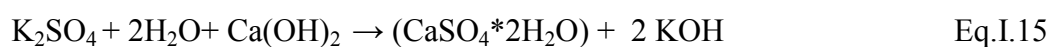
variables. La teneur en sulfates des ciments est limitée par la norme NF EN 197-1 [9] à 3,5% ou 4,5% au maximum selon le ciment et sa classe de résistance.

- l'eau de gâchage qui est utilisée pour induire les réactions d'hydratation du ciment et donner une certaine maniabilité au béton frais. Elle est susceptible de contenir des sulfates pouvant créer des dommages dans le béton. Cependant, la norme NF EN 1008 limite la concentration de sulfates dans l'eau à 2000 mg/L [11].
- les adjuvants qui sont ajoutés dans la masse du béton, en particulier les superplastifiants, et sont introduits en faible quantité au moment du malaxage. Les polymères présentant une fonction sulfonate (pour les rendre fortement solubles) peuvent libérer des ions sulfate par hydrolyse puis oxydation. Cependant, la quantité d'adjuvants est limitée à 5% en masse du ciment, ainsi la teneur en ions sulfate est contrôlée, afin de minimiser les risques d'attaque interne [12].
- Les granulats : gypse, hélihydrate, anhydrite ou encore pyrite (FeS_2) peuvent se retrouver dans les granulats et fournir des ions sulfate.

3.4.3.3. Mécanisme d'attaque sulfatique

L'attaque des bétons par les sulfates externe se traduit généralement par la formation de phases comme l'ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaOSO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) ou le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) qui conduisent à l'augmentation du volume de la matrice cimentaire solide [102]. Toutefois, la formation de thaumasite ($\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) peut être observée pour les ciments et bétons contenant une source de carbonates. La formation de l'ettringite passe par deux étapes :

- Formation de gypse secondaire : les sulfates réagissent avec la portlandite pour former du gypse et de l'hydroxyde alcalin suivant les réactions :



- Formation d'ettringite secondaire : le gypse secondaire formé lors de la première étape réagit avec les aluminates présents dans la pâte de ciment pour former l'ettringite secondaire. L'ettringite secondaire est dite expansive et provoquera des déformations du matériau ainsi que des fissurations [103, 104].

Selon Collepardi [95], trois paramètres sont indispensables pour que la dégradation par les sulfates externes se produise : la perméabilité du béton, la présence d'eau, et un environnement riche en sulfates

Dans le cas d'une attaque par les sulfates interne, les mêmes mécanismes de réaction ont lieu [105] :

- Formation de gypse « tardif » : cette réaction met en jeu un sel de sulfate et la portlandite, mais également le calcium des silicates de calcium hydratés (C-S-H). Le gypse nouvellement formé est nommé gypse « tardif » afin de ne pas le confondre avec le gypse servant de régulateur de prise lors de l'hydratation.
- Formation d'ettringite et/ou thaumasite : cette réaction met en jeu le gypse dit « tardif » et les aluminates de calcium anhydres ou hydratés du ciment ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$) ou également le monosulfoaluminate de calcium hydraté ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), pour former de l'ettringite dans la pâte de ciment durcie, susceptible de provoquer des dommages dans le matériau par création de fissures. En cas de présence d'ions sulfate et carbonate, ces derniers réagissent avec les C-S-H et donnent naissance à la thaumasite.

Scrivener et Taylor [106] ont montré que la formation différée de l'ettringite ($6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) appelé DEF (Delayed Ettringite Formation) est le résultat de l'échauffement du béton à une température supérieure à 70°C due à l'exothermie des réactions d'hydratation ou encore à l'utilisation de béton dans des pièces massives ou étuvées, conduisant ainsi à la modification des réactions d'hydratation de par la solubilisation de l'ettringite primaire ou l'inhibition de sa formation. Une réserve de sulfates est alors créée. Après retour à la température ambiante et après durcissement du béton, l'ettringite peut alors précipiter tout en cristallisant dans les CSH, l'apparition de l'ettringite différée provoque alors des gonflements et des fissurations [107,108]. Selon Collepardi [109], trois paramètres sont indispensables pour que l'attaque sulfatique interne ait lieu : la présence de microfissures, un

environnement humide favorisant les échanges et le transport des espèces ioniques, une teneur élevée en sulfates provenant du ciment et/ou des granulats.

3.4.4. Autres facteurs influençant la corrosion des armatures

Les caractéristiques métallurgiques de l'acier, la composition de la solution interstitielle du béton ainsi que les caractéristiques de l'interface acier/béton influencent la tenue à la corrosion des armatures dans le béton [110]. Les facteurs environnementaux (humidité, température, dioxyde de carbone...) ne peuvent pas causer directement et à eux seuls la détérioration du béton et de ses armatures. Quant à la cinétique du processus, elle est fortement influencée par la température, la résistivité du béton ainsi que sa teneur en eau [111,112,113]. En plus de la carbonatation, de la pénétration des chlorures et/ou des sulfates plusieurs facteurs peuvent influencer la tenue à la corrosion des armatures métalliques :

➤ Oxygène

Dissous dans la solution interstitielle, l'oxygène présent à l'interface acier/béton joue un rôle important dans le processus cathodique de réduction (Eq.I.3). Selon Landolt [114] et suivant le mécanisme réactionnel de la corrosion des aciers, l'oxygène est réduit dans un premier temps en ion hydroxyle (Eq.I.3) à la surface du métal puis réagit avec l'ion ferreux (Eq.I.2) pour former l'hydroxyde ferreux (Eq.I.6) ainsi que la lépidocrocite γ -FeOOH selon la réaction :



Ainsi, plus la couche de γ -FeOOH devient importante, plus la réaction (Eq.I.17) est ralentie du fait de la diminution de la surface active et d'autre part par la diminution de la diffusion de l'oxygène due à la présence de cette couche.

➤ Humidité relative

L'influence du taux d'humidité ou degré de saturation en eau est un élément clé à l'étude de la corrosion dans les bétons, celui-ci ayant une influence directe sur la conductivité

ainsi que sur la porosité. La corrosion des armatures en milieu insaturé a fait l'objet de nombreuses études [51,115,116,117] qui ont montré qu'un degré d'humidité relative critique existe, voisin de 60%, au-dessous duquel aucune corrosion notable ne se produit, l'humidité relative la plus favorable à l'apparition de la corrosion étant de 70% à 80% [118]. Par ailleurs, la pénétration des gaz est plus rapide si le béton n'est pas saturé de liquide. Par conséquent, plus le taux d'humidité augmente, plus la conductivité du béton augmente mais en contrepartie la diffusion de l'oxygène vers les armatures devient de plus en plus difficile.

➤ Température

Le changement de température influence le degré de saturation (humidité relative) et la résistivité du béton [119]. Ainsi l'effet couplé de ces paramètres doit être considérés. En effet Zivica *et al.* [120] ont noté une diminution du courant de corrosion lorsque la température augmente de 40 à 60°C, du fait de la baisse du degré de saturation à humidité relative constante.

➤ Composition et porosité du béton

La nature du ciment intervient à deux niveaux : sur la pénétration du dioxyde de carbone (effet tampon exercé par les hydrates du ciment) et des chlorures (fixation des chlorures sur les aluminates et les ferro-aluminates du ciment), ainsi que sur la nature et la stabilité des produits de corrosion liées à la composition de la solution interstitielle [121]. Ghods *et al.* [18] ont montré que la présence des différents ions (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ et SO_4^{2-}) dans la solution interstitielle peut affecter la couche d'oxydes formée à la surface des aciers.

De leur côté, Montemor *et al.* [122] ont montré une augmentation d'un facteur 10 de la vitesse de corrosion avec un ciment Portland contenant 50% de cendres volantes par rapport au même ciment sans cendre. Ces différents auteurs ne distinguent cependant pas l'effet dû à une modification de la microstructure du béton de celui dû à une modification de la chimie de la solution interstitielle.

Une variation du rapport E/C induit une variation de la porosité du béton et donc de sa perméabilité et de sa diffusivité. L'augmentation du rapport E/C réduit la résistance du béton

et conduit à un coefficient de diffusion de l'oxygène plus important [123]. Goto *et al.* [124] ont montré que la perméabilité est sensiblement réduite pour un taux E/C inférieur de 0,45. A humidité relative constante, on observe expérimentalement un accroissement de la corrosion avec le rapport E/C et la porosité [125].

➤ Résistivité du béton

La résistivité du béton peut varier de 1 à 10^5 k Ω .cm en fonction du rapport E/C, du type et du dosage de ciment, de la teneur en chlorures, des composants chimiques, de l'humidité et de la température [51,117]. Elle affecte de manière significative la corrosion des armatures [126]. Polder *et al.* [127] ont montré que l'augmentation de la température s'accompagne d'une baisse de la résistivité, du fait principalement de la plus grande mobilité des ions dans la solution porale. L'humidité est également un facteur influençant sur la résistivité électrique du béton [128].

3.5. Moyens de protection contre la corrosion

Plusieurs études ont été menées afin de mettre en œuvre des méthodes et des produits permettant de limiter voire de stopper la corrosion des armatures métalliques dans le béton [129,130,131,132,133], par exemple, on peut citer :

- les revêtements organiques de type résines époxydiques : ils sont quasi-imperméables aux ions chlorure, mais ils diminuent l'adhérence entre l'armature et le béton ;
- les revêtements métalliques soit par galvanisation de l'acier, soit en réalisant une couche de conversion (par exemple la phosphatation) ;
- la protection cathodique utilisée généralement pour les structures en béton carbonaté et dont il est essentiel de garder la surface originale [134].
- la réalcalinisation électrochimique (« electrochemical realkalization ») et l'extraction électrochimique des chlorures (ECE) [135,136,137] sont aussi des méthodes non destructives utilisées afin d'inhiber la corrosion des armatures métalliques.
- les inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est considérée comme étant la plus simple et la moins coûteuse [138].

4. Les inhibiteurs de corrosion utilisés dans les bétons

4.1. Définition

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une “substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d’aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif”.

Selon la NACE (National Association of Corrosion Engineers), un inhibiteur est “une substance qui retarde la corrosion lorsqu’elle est ajoutée à un environnement en faible concentration” [139]. Cette définition exclut les autres méthodes de protection contre la corrosion dont l’influence n’est pas négligeable sur la concentration de l’oxygène, des chlorures... [140]

L’action des inhibiteurs de corrosion peut être décrite de plusieurs façons [141,142]. Le principe actif de la molécule inhibitrice peut former un film protecteur ou une couche d’inhibiteur adsorbée à la surface de l’acier, stoppant ainsi l’effet des ions agressifs du milieu ; tamponner le pH dans les sites de corrosion ; ou encore réduire l’effet de l’oxygène dissous dans la solution interstitielle du béton (en bloquant sa diffusion au sein du béton).

4.2. Propriétés

Un inhibiteur de corrosion doit en premier lieu réduire la vitesse de corrosion de l’acier, tout en étant efficace à faible concentration et pour une longue durée et surtout ne pas influencer les propriétés mécaniques du béton. Il doit pouvoir pénétrer dans le béton et être compatible avec ses différents constituants. Les fonctions essentielles d’un inhibiteur de corrosion sont présentées sur la Figure I.10.

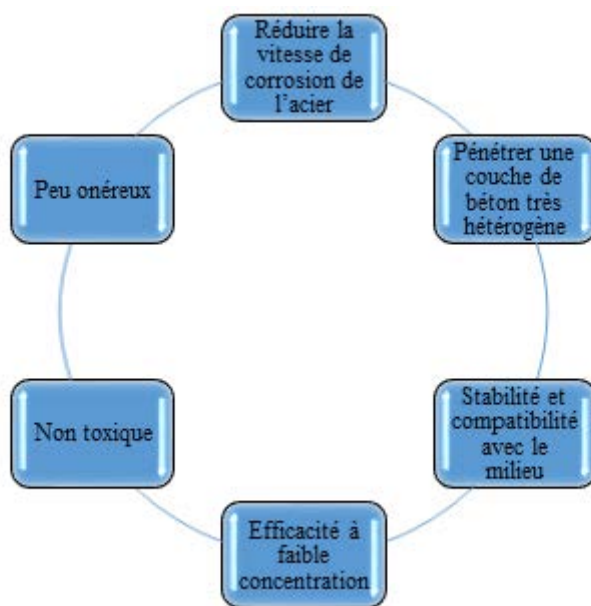


Figure I.10 : Propriétés des inhibiteurs.

4.3. Classification des inhibiteurs

Généralement, les inhibiteurs de corrosion sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique ou minéral), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, anodique ou mixte) ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film) [114,142,143]. Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter des caractéristiques propres à chaque groupe de ce classement.

4.3.1. Inhibiteurs organiques

L'utilisation de composés organiques pour inhiber la corrosion des aciers au carbone prend de plus en plus d'ampleur [144]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, comme l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels permettant leur fixation sur le métal ou alliage sont généralement des amines ($-NH_2$), des hydroxyles ($-OH$), des thiols ($-SH$) ou des carboxyles ($-COOH$) [145]. Cruz *et al.* [146] ont montré que l'efficacité d'un inhibiteur organique est liée à ses propriétés d'adsorption, qui dépendent de la nature et de l'état de surface du métal, ainsi que du milieu corrosif. Ormellese *et al.* [147] ont conclu que :

- les amines ont des résultats très dispersés en fonction de leur volatilité;
- les aminoacides ont un effet inhibiteur, mais pas suffisant pour des applications industrielles;
- les carboxylates ont quant à eux un effet inhibiteur très marqué.

4.3.2. Inhibiteurs minéraux

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre ou alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anions ou cations) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Bien que de nombreux inhibiteurs inorganiques, tels que les nitrites et les chromates, soient connus pour leur efficacité en milieu béton, nombreux sont les inconvénients qui limitent leur utilisation. Du fait de leur toxicité, de la limitation de leurs mécanismes d'inhibition aux sites anodiques, ainsi que leur coût élevé, les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés [148,149,150].

4.3.3. Inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et augmentent la valeur du potentiel de corrosion. Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivants : les ions oxydants comme les chromates CrO_4^{2-} qui peuvent passiver l'acier en l'absence d'oxygène mais qui sont interdits à présent pour cause de leur toxicité ; les ions non oxydants (MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-}) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal.

Tous ces ions se consomment lentement et il est donc nécessaire de contrôler périodiquement leur concentration dans le circuit lors de l'utilisation de tels inhibiteurs. En effet, une concentration insuffisante provoquera une accélération de la corrosion, souvent sous la forme de piqûres. La concentration requise en inhibiteur passivant dépend de nombreux facteurs tels que la température, le pH, la présence d'ions agressifs comme Cl^- ou S_2^- , et est souvent de l'ordre de 10^{-3} à $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ [141].

4.3.4. Inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques induisent une augmentation de la surtension cathodique, provoquant ainsi une diminution du potentiel de corrosion. Si ces inhibiteurs ne stoppent jamais complètement la réaction de corrosion, ils ne présentent pas de risque de corrosion localisée. Ces inhibiteurs conduisent souvent à la précipitation des sels et des hydroxydes du fait de l'accumulation d'ions OH^- sur les surfaces cathodiques.

4.3.5. Inhibiteurs conduisant à la formation d'un film

Les inhibiteurs d'interphase peuvent s'adsorber aux interfaces métal / oxydes et oxydes / électrolyte, mais aussi s'incorporer dans les couches barrières (en formant des complexes) conduisant ainsi à la formation de réseaux homogènes et denses à haute stabilité [151,152,153].

4.4. Inhibiteurs utilisés pour le béton armé (état de l'art)

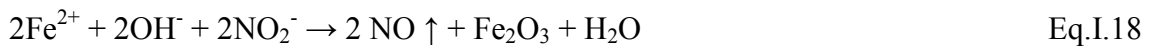
Les inhibiteurs de corrosion empêchent ou retardent la corrosion des armatures métalliques dans le béton. Ils sont utilisés soit par mesure préventive dans les nouvelles structures en béton armé (ajout dans l'eau de gâchage ou application à la surface de l'acier), soit par mesure curative (application à la surface du béton) afin de stopper l'évolution de la dégradation. Aujourd'hui, un certain nombre d'inhibiteurs sont disponibles sur le marché :

- inhibiteurs inorganiques tels que les nitrites et le monofluorophosphate de sodium (MFP) utilisés comme inhibiteurs migrateurs sous forme de peinture liquide appliquée sur le béton durci;
- composés organiques à base de mélanges d'alcanolamines, amines ou des acides aminés, ou sur la base d'une émulsion d'ester d'acide gras, utilisés à la fois en tant qu'inhibiteurs migrateurs (appliqués à la surface du béton) ou en tant qu'adjuvants (ajoutés en masse lors de la fabrication du béton) [154,147].

Les premières molécules étudiées en tant qu'inhibiteur de corrosion furent les chromates, les phosphates, les hypophosphates, les nitrites et les fluorures. Dans ce qui suit, les inhibiteurs les plus utilisés dans le domaine des bétons armés sont présentés.

4.4.1. Les nitrites

Les nitrites de calcium et de sodium sont les plus anciens inhibiteurs utilisés en milieu béton. Ils sont utilisés par mesure préventive dans les nouvelles structures en béton armé (ajout dans l'eau de gâchage). Ces produits se retrouvent dans de nombreuses applications aux USA et au Japon [155], où ils ont prouvé leur efficacité. Les nitrites agissent comme agent de passivation en raison de leurs propriétés oxydantes [156]. Ils se mettent en compétition avec les ions chlorure afin d'atteindre le substrat métallique, permettant ainsi de former (et/ou de maintenir) la couche d'oxydes passive selon les réactions suivantes [157,158,159,160]:



Leur efficacité d'inhibition est liée au rapport $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ qui doit être supérieur à 0,5 [161]. L'utilisation du nitrite de sodium fut abandonnée à cause des possibles alcali-réactions et de son influence négative sur les propriétés mécaniques du béton [162]. En Europe, leur utilisation reste très restreinte du fait de leur toxicité [14].

4.4.2. Monofluorophosphate (MFP)

Les inhibiteurs de corrosion appliqués à la surface du béton dans un but de réparation ou de protection des structures existantes ont, quant à eux, vu le jour à partir de 1980. Ces inhibiteurs sont aussi appelés inhibiteurs migrants (MCIs pour Migrating Corrosion Inhibitors). Le plus utilisé reste le monofluorophosphate (MFP) de sodium utilisé au cours des 20 dernières années. Le MFP ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$) peut être considéré comme un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte [155]. Il est uniquement appliqué à la surface du béton sous la forme d'une solution aqueuse avec un pourcentage en masse compris entre 10 et 20%. En effet, le MFP ne peut être rajouté au moment du gâchage car en plus d'altérer les propriétés mécaniques du béton, il provoque un retardement de la prise [163]. L'efficacité du MFP, repose à la fois sur sa diffusion dans le réseau poreux du béton et son action sur la surface de

l'armature d'acier [164]. Dans la solution porale du béton, le MFP réagit avec les ions calcium pour former les apatites, composés insolubles de formule $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ où l'anion X est OH^- , Cl^- ou F^- , conduisant ainsi à la consommation de la substance active PO_3F^{2-} [165].

4.4.3. Les inhibiteurs organiques

Dans les années 50, les inhibiteurs organiques ont été développés pour leur utilisation dans l'industrie pétrolière et à partir de 1990 leur application s'est élargie au domaine du béton [166]. Les alcanolamines et amines [143,167] ainsi que leurs sels et leurs acides organiques et inorganiques [168,169] sont utilisés dans la formulation des mélanges complexes d'inhibiteurs de corrosion [170,171]. L'application de ces inhibiteurs organiques est largement étudiée dans la littérature, aussi bien dans le béton que dans les solutions synthétiques représentatives de la solution interstitielle du béton [172,147]. Toutefois, leur mécanisme d'action reste sujet à discussion. Selon Kern *et al.* [173], l'inhibiteur organique s'adsorbe sur la surface, empêchant ainsi la dissolution de l'acier. D'autres auteurs pensent que l'inhibiteur organique bloque les réactions cathodique et anodique se produisant à la surface de l'acier en contact avec la solution porale [174,175]. L'efficacité des inhibiteurs organiques est directement liée à leur capacité d'adsorption qui est fonction de la nature et de l'état de surface du métal ainsi que du milieu corrosif [146]. Le Tableau I.1 présente un compte rendu des différents inhibiteurs utilisés au cours de ces vingt dernières années.

Inhibiteur	Méthodes d'analyse	Milieu	Mode d'action	Références
Imidazoline Quaternary Amonium Salt (IQS)	Mesures électrochimiques, analyse de surface par XPS	Solution interstitielle de béton + 3,5 % NaCl	Adsorption de la molécule à la surface conduisant à une diminution du potentiel et du courant de corrosion	[176]
Ethylenediaminetetra-acetic acid disodium salt ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_{10}$)	Analyse statistique des résultats électrochimiques	Solution interstitielle de béton + NaCl ou H_2SO_4	Adsorption chimique ou chimisorption	[177]

Zinc gluconate (ZG)	DRX, SEM, mesures électrochimiques (EIS, courbes de polarisation)	Solution interstitielle de béton + 3,5 % NaCl	Influence la formation et la stabilité de la couche d'oxydes formée par les ions Fe^{2+}	[178]
ω -benzoyl alcanoic acids	XPS, mesures électrochimiques	NaOH+ H_2SO_4	Adsorbé à la surface	[179]
3-(4-((Z)-indolin-3-ylideneamino)phenylimino)indolin-2-one	Perte de masse, mesures électrochimiques (EIS, courbes de polarisation)	HCl 1M	Adsorption, isotherme de Langmuir Inhibiteur mixte	[180]
Ethanolamine ($H_2NC_2H_4OH$) Methyldiethanolamine ($CH_3N(C_2H_4OH)_2$) Triethanolamine ($N(C_2H_4OH)_3$)	Capillarité	Mélange avec différents rapports eau/ciment + NaCl	Bloque les pores du béton, induisant une diminution de la pénétration des ions chlorure.	[181]
D-sodium Gluconate	Mesures électrochimiques : EIS, courbes de polarisation	Solution interstitielle de béton + 0,1 M NaCl	Compétition entre l'adsorption des anions gluconate et des ions chlorure à la surface de l'armature	[182]
Aminoalcool	Mesures électrochimiques (EIS, analyses de surface)	Solution interstitielle de béton + NaCl	Inhibiteur mixte	[183]

Tableau I.1 : Différents inhibiteurs utilisés dans le béton armé en présence de chlorures et/ou de sulfates.

4.4.4. Les inhibiteurs verts

La demande du marché en inhibiteurs verts ne cesse d'augmenter; c'est la raison pour laquelle les études et la recherche de nouveaux inhibiteurs est en plein essor. Ces nouveaux inhibiteurs verts sont synthétisés ou extraits d'herbes aromatiques, de feuilles ou de graines, ou plus encore sécrétés par des bactéries. Le Tableau I.2 regroupe différents inhibiteurs verts utilisés pour l'acier doux dans différents milieux.

Inhibiteur	Méthodes d'analyse	Milieu	Mode d'action	Références
<i>Argemone mexicana</i>	UV, Analyses de	HCl 1 M	Adsorption,	[184]

	surface, mesures électrochimiques		isotherme de Langmuir Inhibiteur mixte	
Argane		HCl 1 M	Adsorption, isotherme de Langmuir	[185]
<i>Mentha pulegium</i>	Perte de masse, mesures électrochimiques (EIS, courbes de polarisation)	HCl 1 M	Inhibiteur cathodique, isotherme d'adsorption	[186]
<i>Aloe vera</i>	Spectrophotométrie infrarouge	H ₂ SO ₄	Adsorption chimique isotherme	[187]
<i>Justicia gendarussa</i>	Perte de masse, AFM	HCl 1 M	Inhibiteur mixte Adsorption, isotherme de Langmuir	[188]
Acide caféique	Perte de masse, EIS, Raman	0,1 M H ₂ SO ₄	Inhibiteur anodique	[189]
<i>Phyllanthus niruri</i>	Perte de masse	1 M HCl H ₂ SO ₄	Isotherme de Temkin	[190]
Mangue, orange, fruit de la passion, écorces de noix de cajou	Perte de masse, mesures électrochimiques (EIS, courbes de polarisation)	1 M HCl	Adsorption, isotherme de Langmuir	[191]
Caféine	mesures électrochimiques (EIS, courbes de polarisation)	Ethanol	Inhibiteur mixte Isotherme de Langumir et de Dubinin Radushkevich	[192]
<i>Thym, coriandre, hibiscus, anis, cumin, et cresson</i>	mesures électrochimiques (EIS, courbes de polarisation)	H ₂ SO ₄	Inhibiteur mixte	[193]
Les feuilles de Murraya	Perte de masse, mesures électrochimiques (EIS, courbes de polarisation)	1 M HCl and 0,5 M H ₂ SO ₄	Adsorption, isotherme de Langmuir	[194]
Safoutier	Gravimétrie et mesures électrochimiques	1 M HCl 0,5 H ₂ SO ₄	-	[195]

Thé vert et Riz	Perte de masse, mesures électrochimiques (courbes de polarisation)	0,1 M HCl	Inhibiteur cathodique	
Acides extraits d' <i>Andrographis paniculata</i>	Perte de masse, mesures électrochimiques (EIS, courbes de polarisation)	HCl	Adsorption, isotherme de Langmuir	[196]
<i>Combretum bracteosum</i>	Gravimétrie	H ₂ SO ₄	Adsorption, isotherme de Frumkin	[197]
<i>Olive</i>	Perte de masse, mesures électrochimiques (voltamétrie cyclique, courbes de polarisation)	2 M HCl	Adsorption, isotherme de Langmuir	[198]
Grenade	Gravimétrie et mesures électrochimiques	1 M HCl 0,5 H ₂ SO ₄	Adsorption, isotherme de Langmuir Inhibiteur mixte	[199]
<i>Piper guineense</i>	Gravimétrie et mesures électrochimiques (EIS)	1 M HCl 0,5 H ₂ SO ₄	Adsorption, isotherme de Langmuir Inhibiteur mixte	[200]

Tableau I.2 : Différents inhibiteurs verts utilisés pour l'acier doux.

Nombreux sont les inhibiteurs verts utilisés pour l'acier doux, mais leur application dans le cas du béton armé reste très restreinte. Loto *et al.* [201] ont étudié l'effet inhibiteur de *Vernonia amygdalina* par des mesures électrochimiques et gravimétriques (perte de masse) et ont conclu l'effet inhibiteur à faible concentration même en présence d'une concentration élevée en chlorures dans le béton. L'utilisation d'extraits de noix de kola, de ses feuilles et de son écorce a aussi un effet inhibiteur de corrosion ; leur adsorption empêche les ions chlorure d'accéder à la surface de l'armature [202]. Salawu *et al.* [203] ont utilisé l'extrait de la plante *Bambusa arundinacea* comme inhibiteur de corrosion, cet extrait présente de bonne caractéristique d'adsorption, il stabilise les hydrates et les silicates de calcium (CSH), ce qui empêche la transformation de l'hydroxyde de calcium en calcite. Aussi, son effet bloqueur de

pores, prévient l'aération différentielle du béton qui favorise la corrosion de l'acier. Okeniyi *et al.* [204] ont utilisé des techniques électrochimiques afin d'étudier l'effet de différentes concentrations d'extraits de feuilles de *Anthocleista djalensis* sur la corrosion des armatures métalliques immergées dans un milieu agressif (3,5 % NaCl) simulant le milieu marin. Ils ont montré le pouvoir inhibiteur de cette plante et ont conclu son mécanisme d'action suit le modèle d'adsorption de Langmuir. El-sayed *et al.* [205] ont suivi la variation de masse d'un béton en présence de 0,5 M de NaCl et ont déduit une augmentation de masse en fonction du temps d'immersion due à la corrosion. En présence de liqueur extraite de la plante de banane, cette augmentation est d'autant moins importante que la concentration en liqueur ajoutée est élevée. De leur côté, Tantawi *et al.* [206] ont montré que l'ajout de 0,2 % d'extrait de banane permettait de diminuer le potentiel et le courant de corrosion d'un acier doux immergé dans une solution représentative de la solution interstitielle de béton et contenant des chlorures.

D'autres types d'inhibiteurs ont vu le jour depuis quelques années. Ces inhibiteurs sont des bio-polymères sécrétés par des bactéries. La plupart de ces inhibiteurs sont utilisés en présence de biofilm sur la surface du béton. Le biofilm est une communauté multicellulaire plus ou moins complexe, composé de bactéries, algues ou protozoaires. Il se forme généralement en milieu aqueux et induit la corrosion de l'acier [207, 208].

La *Lactobacillus reuteri* sécrète des substances polymériques extracellulaires (EPS en anglais) appelées aussi biopolymères. Lorsqu'elles sont ajoutées comme produit de masse au béton, ces EPS modifient la capillarité du béton et donc sa porosité, induisant une diminution de sa vitesse d'imbibition (l'infiltration d'un milieu poreux par un liquide) [209]. Ils ont aussi incorporés dans les revêtements dédiés à la protection de structure portuaire d'acier en contact avec l'eau de mer naturelle [210], Roux *et al.* [211] ont utilisé les EPS 180 pour montrer leur effet anti-corrosion, ils ont été utilisés de deux différentes manières

- Comme peinture à la surface du béton, et dans ce cas l'effet inhibiteur de corrosion a été reliée à la capacité de ces EPS à stopper la pénétration des agents agressifs vers la surface métallique
- Comme adjuvants dans un mélange de ciment, et dans ce cas la présence de cet inhibiteur semble influencer la réaction de réduction de l'oxygène

Melheuc *et al.* [212] ont étudié la capacité d'un biosurfactant adsorbés obtenus à partir de bactéries Gram négatif (*Pseudomonas fluorescens*) ou bactérie gram-positive (*Lactobacillus helveticus*) à s'adsorber à la surface d'un l'acier inoxydable. Par la suite, ils ont mis en évidence les propriétés anticorrosives de ce type de bactérie. En effet l'adsorption rapide de ce biosurfactant conduit à la formation d'une « couche barrière » à la surface de l'acier, par conséquent la diffusion de l'oxygène ou des ions agressifs comme les chlorures par exemple est ralentie [213]. Dagbert *et al.* [214] ont aussi confirmé ces résultats et ont montré que le biosurfactant produit par *Pseudomonas fluorescens* ainsi que le film d'oxydes formé à la surface d'un acier inoxydable AISI 304, agissaient comme une barrière contre la diffusion de l'oxygène et des chlorures.

Conclusions

Le béton est un matériau poreux et réactif. L'alcalinité de la solution interstitielle contenue dans les pores du béton engendre la formation d'une couche d'oxydes et/ou d'hydroxydes de fer sur la surface des armatures, les protégeant ainsi contre la corrosion. Cette passivité est maintenue grâce au pH élevé du milieu, dû à la libération de Ca(OH)_2 lors de l'hydratation du ciment.

La composition de cette solution interstitielle résulte de la mise en solution des composés anhydres du ciment lors de son hydratation. Les principaux cations et anions présents dans la solution interstitielle sont Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , OH^- et SO_4^{2-} . Les ions sodium et potassium proviennent des oxydes alcalins, tels que Na_2O et K_2O , qui entrent dans la composition du ciment. Quant aux ions sulfate, ils peuvent provenir du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ajouté lors de la fabrication du ciment, d'agents de contamination ou encore de l'eau utilisée lors du gâchage.

Les facteurs majeurs de la destruction du film passif formé à la surface de l'armature métallique sont l'infiltration des ions chlorure ou la carbonatation sous l'effet du dioxyde de carbone présent dans l'air, ce qui provoque une diminution du pH au sein du béton jusqu'aux alentours de 9. L'influence de la concentration en ions sulfate provenant des composés du béton ou de l'environnement extérieur, a été pendant longtemps négligée. De nos jours, de plus en plus d'études s'intéressent à ce paramètre.

Pour remédier à la corrosion, généralement des inhibiteurs de corrosion sont utilisés, soit comme produit de masse dans la formulation du béton, ou comme peinture afin de bloquer l'infiltration des agents agressifs.

Cette étude a pour objectif global d'évaluer l'influence de la composition chimique de la solution interstitielle du béton jeune (quelques minutes après le gâchage du ciment) sur le caractère protecteur du film d'oxydes formé à la surface d'un acier doux C15 généralement employé comme matériau constitutif des armatures métalliques dans les bétons de construction.

L'efficacité d'un nouvel inhibiteur vert de corrosion ajouté sera également étudiée. Pour ce faire, des mesures électrochimiques (suivi du potentiel libre de corrosion E_{corr} en fonction du temps d'immersion, courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique) ont été combinées à des analyses de surface par XPS et des mesures de réflectivité de la lumière. Les résultats obtenus dans les différentes solutions interstitielles synthétiques seront comparés à ceux obtenus dans une solution de référence NaOH 0,1 M, à pH 13, simulant l'environnement basique des armatures métalliques. Cette solution nous permettra de nous affranchir de l'influence des différents éléments composant la solution interstitielle de béton.

L'originalité de cette étude réside dans deux aspects :

- 1- La prise en compte de la différence de composition de la solution interstitielle de béton confectionnée à partir de différents ciments, induisant ainsi une différence de la composition de la solution interstitielle. Cette dernière pouvant influencer le comportement à la corrosion de l'armature métallique.
- 2- L'utilisation d'un inhibiteur éco-respectueux (vert) synthétisé par l'un des partenaires du projet ANR qui est le cadre de cette thèse.

Références

1. Dehwah, H. A. F.; Maslehuddin, M.; Austin, S. A., Effect of sulfate ions and associated cation type on the pore solution chemistry in chloride-contaminated plain and blended cements. *Cement & Concrete Composites* **2003**, 25 (4-5), 513-525.
2. Cement Technology roadmap 2009 - Carbon emissions reductions up to 2050. *World Business Council for Sustainable Development and International Energy Agency* **2009**.
3. J.P, O.; A, V., La durabilité des bétons. *Association technique de l'industrie des liants hydrauliques* **2008**.
4. Baron, J.; Sauterey, R., le béton hydraulique. *Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées* **1981**.
5. Plassais, A. Nanoporosité, texture et propriétés mécaniques de pâtes de ciments, Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 2003.
6. LARRARD, F., *Construire en béton. L'essentiel sur les matériaux* Paris : Presses de l'école nationale des Ponts et chaussées, 2002; p 197.
7. Derrein, F., *La corrosion des matériaux métalliques dans le bâtiment* . CSTB. 1990; p 219.
8. Houst, Y. F. Diffusion de gaz, carbonatation et retrait de la pâte de ciment durcie. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1993.
9. AFNOR, Norme française EN 197-1 *Ciment - Partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants*. 2001; pp 1-41.
10. AFNOR, Norme française XP P18-545, Granulats - Éléments de définition, conformité et codification. 2004; pp 1-58.
11. AFNOR, Norme française NF EN 1008, Eau de gâchage pour bétons - Spécifications d'échantillonnage, d'essais et d'évaluation de l'aptitude à l'emploi, y compris les eaux des processus de l'industrie du béton, telle que l'eau de gâchage pour béton. 2008; pp 1-19.
12. AFNOR, Norme française NF EN 934-2, Adjuvants pour béton, mortier et coulis - Partie 2 : adjuvants pour béton - Définitions, exigences, conformité, marquage et étiquetage. 2002; pp 1-26.
13. CIMBETON, *Tome 1. Les constituants des bétons et des mortiers. Collection Technique Cimbéton*. 2005; Vol. ref G10.
14. 521, C. e. C. A. *Corrosion of steel in reinforced concrete structures*; 2003.
15. Abd El Haleem, S. M.; Abd El Aal, E. E.; Abd El Wanees, S.; Diab, A., Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel: I. The early stage of passive film formation in Ca(OH)(2) solutions. *Corrosion Science* **2010**, 52 (12), 3875-3882.
16. Longuet, P.; Burglen, L.; Zelwer, A., La phase liquide du ciment hydraté. *Revue des Matériaux de Construction*, 1973; pp 35-41.
17. Longuet, P.; Peguin, P.; Rubaud, M.; Zelwer, A., Bases expérimentales de l'étude électrochimique du comportement des métaux en présence du béton. *Corrosion Traitement Protection Finition*, 1973; pp 155-159.
18. Ghods, P.; Isgor, O. B.; McRae, G.; Miller, T., The effect of concrete pore solution composition on the quality of passive oxide films on black steel reinforcement. *Cement & Concrete Composites* **2009**, 31 (1), 2-11.
19. Diamond, S., long-term of calcium hydroxide saturation of pore solutions in hardened cements. *Cement and Concrete Research* **1975**, 607-616.
20. Byfors, K.; Hansson, C. M.; Tritthart, j., Pore solution expression as a method to determine the influence of mineral additives on chloride binding. *Cement and Concrete Research* **1986**, 760-770.

21. Rothstein, D.; Thomas, J. J.; Christensen, B. J.; Jennings, H. A., Solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pore solutions as a function of hydration time. *Cement and Concrete Research* **2002**, 32 (10), 1663-1671.
22. Leemann, A.; Lothenbach, B.; Thalmann, C., Influence of superplasticizers on pore solution composition and on expansion of concrete due to alkali-silica reaction. *Construction and Building Materials* **2011**, 25 (1), 344-350.
23. Diamond, S., *Effect of two Danish Flyashes on alkali contents of pore solutions of cement-flyash pastes*. *Cement and Concrete Research* **1981**, 11, 383-394.
24. Menguy, M., Recommandations pour la prévention des désordres dus à l'alcali-réaction. In *AFGC Grand Ouest et COTITA Ouest – Journée thématique*, 1994.
25. CALIBE, P. n., Les parements en béton. 2002.
26. Drouin, B.; Latour, G.; Mohamed, H. M., More than 10 years successful field applications of FRP bars in Canada, durability and composites for construction and rehabilitation. 2011; p 6.
27. Perier, V.; Chataigner, S.; Pruvost, A. *comparaison de différentes armatures utilisées pour le renforcement du béton*. *Bulletin des laboratoires de Ponts et Chaussées.*; 2013; pp 51-62.
28. Philiber, J.; Vignes, A.; Brechet, Y.; P, C. *Métallurgie du minerai au matériau*; le concours du ministère de l'Education nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche (D.I.S.T.N.B, Masson, Paris): 1998.
29. Duval, R., La durabilité des armatures et du béton d'enrobage. *Presses des Ponts et Chaussées* 1992, pp 173-226.
30. Blanco, G.; Bautista, A.; Takenouti, H., EIS study of passivation of austenitic and duplex stainless steels reinforcements in simulated pore solutions. *Cement & Concrete Composites* **2006**, 28 (3), 212-219.
31. Abd El Haleem, S. M.; Abd El Wanees, S.; Bahgat, A., Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel. V. Role of chloride and sulphate ions in the corrosion of reinforcing steel in saturated Ca(OH)(2) solutions. *Corrosion Science* **2013**, 75, 1-15.
32. Saremi, M.; Mahallati, E., A study on chloride-induced depassivation of mild steel in simulated concrete pore solution. *Cement and Concrete Research* **2002**, 32 (12), 1915-1921.
33. Pourbaix, M., *Atlas d'équilibres électrochimiques*. 1963.
34. Andrade, C.; Soler, L.; Novoa, X. R., Advances in electrochemical impedance measurements in reinforced concrete. In *Materials Science Forum, Electrochemical Methods in Corrosion Research V*, 1995; Vol. V – Part 2, pp 843-855.
35. Noda, K.; Tsuru, T.; Haruyama, S., The impedance characteristics of passive films on iron. *Corrosion Science* **1990**, 31 (673-678).
36. Oranowska, H.; Szklarskasmialowska, Z., An electrochemical and ellipsometric investigation of surface films grown on iron in saturated calcium hydroxide solutions with or without chloride ions. *Corrosion Science* **1981**, 21 (11), 735-747.
37. Sagoe-Crentsil, K. K.; Glasser, F. O., Steel in concrete. Part II: Electron microscopy analysis. *Magazine of Concrete Research* 41, 1989; Vol. 213–220.
38. Cohen, M., The passivity and breakdown of passivity on iron, in: R.P. Frankenthal, J. Kurger, N.J. Princiemon (Eds.), *Passivity of Metals*. The Electrochemical Society, 1978; p 521.
39. Gunay, H. B.; Ghods, P.; Isgor, O. B.; Carpenter, G. J. C.; Wu, X., Characterization of atomic structure of oxide films on carbon steel in simulated concrete pore solutions using EELS. *Applied Surface Science* **2013**, 274, 195-202.
40. Tang, Y. M.; Miao, Y. F.; Zuo, Y.; Zhang, G. D.; Wang, C. L., Corrosion behavior of steel in simulated concrete pore solutions treated with calcium silicate hydrates. *Construction and Building Materials* **2012**, 30, 252-256.

41. Ghods, P.; Isgor, O. B.; Brown, J. R.; Bensebaa, F.; Kingston, D., XPS depth profiling study on the passive oxide film of carbon steel in saturated calcium hydroxide solution and the effect of chloride on the film properties. *Applied Surface Science* **2011**, 257 (10), 4669-4677.
42. Suda, K.; Misra, S.; Motohashi, K., *Corrosion product of reinforcing bars embedded in concrete*. *Corrosion Science* **1993**, 35, 1543-1549.
43. Neville, A., Chloride attack of reinforced-concrete - an overview. *Materials and Structures* **1995**, 28 (176), 63-70.
44. Ahmad, S., Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction - a review. *Cement & Concrete Composites* **2003**, 25 (4-5), 459-471.
45. Gulikers, J., Theoretical considerations on the supposed linear relationship between concrete resistivity and corrosion rate of steel reinforcement. *Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion* **2005**, 56 (6), 393-403.
46. Browne, R. D. In *The performance of concrete structures in the marine environment*, Symposium on Corrosion in the marine environment, International Corrosion Conference, Institute of Marine Engineers., London, England., London, England., November 1973; pp 50-57.
47. El Maaddawy, T. A.; Soudki, K. A., Effectiveness of impressed current technique to simulate corrosion of steel reinforcement in concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering* **2003**, 15 (1), 41-47.
48. Liu, Y.; Weyers, R. E. *Modeling the time to corrosion cracking of the cover concrete in chloride contaminated reinforced concrete structures*. Ph.D. Dissertation. Blacksburg Virginia, 1996.
49. Tutti, K. *Corrosion of steel in concrete*, CBI Research Report n°4.82; Swedish Cement and Concrete, Research Institute, Stockholm, Sweden., 1982.
50. Simon, L. Réactivité des espèces du fer en milieu aqueux contenant des anions de la famille du soufre : sulfite, sulfate, thiosulfate, séléniate. Propriétés thermodynamiques et structurales de composés Fe(II)-Fe(II) de type rouille verte. Thèse de Doctorat. Université Henri Poincaré, Nancy I., 1998.
51. Tuutti, K. *Corrosion of steel in concrete*, CBI Research Report n°4.82; Swedish Cement and Concrete, Research Institute, Stockholm, Sweden., 1982.
52. Toven, I., Principales origines et natures de la fissuration d'un béton en milieu insaturé, Note technique CEA, NT SCCME 101. Juin 2001.
53. Fontana, M., *Corrosion Engineering*, 3^{ème} édition. Mc Graw Hill International Edition: New York, 1987.
54. Broomfield, J. P., *Corrosion of steel in concrete, Understanding, Investigation and Repair*. Chapman and Hall: 1997.
55. Arup, H., The mechanisms of protection of steel by concrete. *Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction*, Society of chemical industry, Ellis Horwood Limited **1983**, 151-157.
56. Cornell, R.; Schwertmann, U., *The iron oxides - Structure, Properties, Occurrences and Uses*. 2nd edition. Weinheim Wiley-VCH., 2003.
57. Monnier, J. Corrosion atmosphérique sous abri d'alliages ferreux historique caractérisation du système, mécanisme et apport à la modélisation. Thèse de doctorat. Université Paris-Est., 2008.
58. Chaussadent, T. *Corrélation entre les produits de corrosion et les mécanismes initiateurs, aide au diagnostic*, Rapport LCPC; 1994.
59. .
60. Abd El Haleem, S. M.; Abd El Wanees, S.; Abd El Aal, E. E.; Diab, A., Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel II. Role of some

anions in the initiation and inhibition of pitting corrosion of steel in Ca(OH)_2 solutions. *Corrosion Science* **2010**, 52 (2), 292-302.

61. Bach, M. Inhibitions de la corrosion des armatures métalliques dans les maçonneries anciennes. Thèse de doctorat. Université Louis Pasteur –Strasbourg I., 2002.

62. Garces, P.; Saura, P.; Zornoza, E.; Andrade, C., Influence of pH on the nitrite corrosion inhibition of reinforcing steel in simulated concrete pore solution. *Corrosion Science* **2011**, 53 (12), 3991-4000.

63. Okeniyi, J. O.; Omotosho, O. A. O. O.; Ajayi, O. O.; James, C. A., Loto Modelling the performance of sodium nitrite and aniline as inhibitors in the corrosion of steel-reinforced concrete. *Asian Journal of Applied Science* 2012, 5, 132-143.

64. Gerengi, H.; Kocak, Y.; Jazdzewska, A.; Kurtay, M.; Durgun, H., Electrochemical investigations on the corrosion behaviour of reinforcing steel in diatomite- and zeolite-containing concrete exposed to sulphuric acid. *Construction and Building Materials* **2013**, 49, 471-477.

65. De Muynck, W.; De Belie, N.; Verstraete, W., Effectiveness of admixtures, surface treatments and antimicrobial compounds against biogenic sulfuric acid corrosion of concrete. *Cement & Concrete Composites* **2009**, 31 (3), 163-170.

66. Tommaselli, M. A. G.; Mariano, N. A.; Kuri, S. E., Effectiveness of corrosion inhibitors in saturated calcium hydroxide solutions acidified by acid rain components. *Construction and Building Materials* **2009**, 23 (1), 328-333.

67. Braganca, M. O. G. P.; Portella, K. F.; Bonato, M. M.; Marino, C. E. B., Electrochemical impedance behavior of mortar subjected to a sulfate environment - A comparison with chloride exposure models. *Construction and Building Materials* **2014**, 68, 650-658.

68. Ann, K. Y.; Song, H.-W., Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. *Corrosion Science* **2007**, 49 (11), 4113-4133.

69. Song, H., Chloride Threshold Value for Steel Corrosion considering Chemical Properties of Concrete. *Journal of the Korean Society of Civil Engineers A* **2009**, 29 (1), 75-84.

70. Ghods, P.; Isgor, O. B.; Bensebaa, F.; Kingston, D., Angle-resolved XPS study of carbon steel passivity and chloride-induced depassivation in simulated concrete pore solution. *Corrosion Science* **2012**, 58, 159-167.

71. Huet, B.; L'Hostis, V.; Miserque, F.; Idrissi, H., Electrochemical behavior of mild steel in concrete: Influence of pH and carbonate content of concrete pore solution. *Electrochimica Acta* **2005**, 51 (1), 172-180.

72. Chen, D.; Mahadevan, S., Chloride-induced reinforcement corrosion and concrete cracking simulation. *Cement & Concrete Composites* **2008**, 30 (3), 227-238.

73. Zhang, R.; Castel, A.; Francois, R., The corrosion pattern of reinforcement and its influence on serviceability of reinforced concrete members in chloride environment. *Cement and Concrete Research* **2009**, 39 (11), 1077-1086.

74. Monticelli, C.; Frignani, A.; Trabanelli, G., Study on corrosion inhibitors for concrete application. *Cement and Concrete Research* **2000**, 30, 635-642.

75. Glass, G. K.; Buenfeld, N. R., The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. *Corrosion Science* **1997**, 39 (5), 1001-1013.

76. Xu, J.; Jiang, L.; Wang, W.; Xu, Y.; Jiang, Y., Chloride threshold value for reinforcement corrosion in concrete with additions of silica fume or fly ash. *Magazine of Concrete Research* **2011**, 63 (12), 905-913.

77. Hussain, S. E.; AlGahtani, A. S.; Rasheeduzzafar, Chloride threshold for corrosion of reinforcement in concrete. *Aci Materials Journal* **1996**, 93 (6), 534-538.

78. Tritthart, J., Chloride binding in cement.2.The influence of the hydroxide concentration in the pore solution of hardened cement paste on chloride binding. *Cement and Concrete Research* **1989**, 19 (5), 683-691.
79. Byfors, K. *chloride-initiated reinforcement corrosion chloride binding*; Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, 1990; p 121.
80. Page, C. L.; Lambert, P.; Vassie, P. R. W., Investigations of reinforcement corrosion.1. The pore electrolyte phase in chloride-contaminated concrete. *Materials and Structures* **1991**, 24 (142), 243-252.
81. Carnot, A. Mécanismes de corrosion des aciers constitutifs des moules pour les bétons, en présence d'un agent de démoulage. Thèse Université Paris 6, 2003.
82. Stumm, W.; Morgan, J. J., *Aquatic Chemistry*. New York, 1981.
83. Ngala, V. T.; Page, C. L., Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes. *Cement and Concrete Research* **1997**, 27 (7), 995-1007.
84. Houst, Y. F.; Wittmann, F. H., Influence of porosity and water-content on the diffusivity of co₂ and o₂ through hydrated cement paste. *Cement and Concrete Research* **1994**, 24 (6), 1165-1176.
85. Groves, G. W.; Brough, A.; Richardson, I. G.; Dobson, C. M., Progressive changes in the structure of hardened c3s cement pastes due to carbonation. *Journal of the American Ceramic Society* **1991**, 74 (11), 2891-2896.
86. Liang, M. T.; Jin, W. L.; Yang, R. J.; Huang, N. M., Predeterminate model of corrosion rate of steel in concrete. *Cement and Concrete Research* **2005**, 35 (9), 1827-1833.
87. Yoon, I.-S.; Copuroglu, O.; Park, K.-B., Effect of global climatic change on carbonation progress of concrete. *Atmospheric Environment* **2007**, 41 (34), 7274-7285.
88. Thiery, M. *Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires*. Thèse de doctorat. Ecole Nationale des Ponts et Chaussée,, 2005.
89. Peter, M. A.; Muntean, A.; Meier, S. A.; Boehm, M., Competition of several carbonation reactions in concrete: A parametric study. *Cement and Concrete Research* **2008**, 38 (12), 1385-1393.
90. Castellote, M.; Fernandez, L.; Andrade, C.; Alonso, C., Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO₂ concentrations. *Materials and Structures* **2009**, 42 (4), 515-525.
91. Borges, P. H. R.; Costa, J. O.; Milestone, N. B.; Lynsdale, C. J.; Streatfield, R. E., Carbonation of CH and C-S-H in composite cement pastes containing high amounts of BFS. *Cement and Concrete Research* **2010**, 40 (2), 284-292.
92. Neville, A., Consideration of durability of concrete structures: Past, present, and future. *Materials and Structures* **2001**, 34 (236), 114-118.
93. Dias, W. P. S., Reduction of concrete sorptivity with age through carbonation. *Cement and Concrete Research* **2000**, 30 (8), 1255-1261.
94. Ollivier, J.; Vichot, A., La durabilité des bétons. *Association technique de l'industrie des liants hydrauliques* 2008.
95. Collepardi, M., A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete. *Cement & Concrete Composites* **2003**, 25 (4-5), 401-407.
96. Zhang, M.; Chen, J.; Lv, Y.; Wang, D.; Ye, J., Study on the expansion of concrete under attack of sulfate and sulfate-chloride ions. *Construction and Building Materials* **2013**, 39, 26-32.
97. Oliveira, I.; Cavalaro, S. H. P.; Aguado, A., New kinetic model to quantify the internal sulfate attack in concrete. *Cement and Concrete Research* **2013**, 43, 95-104.
98. Escadeillas, G.; Aubert, J.-E.; Segerer, M.; Prince, W., Some factors affecting delayed ettringite formation in heat-cured mortars. *Cement and Concrete Research* **2007**, 37 (10), 1445-1452.

99. Planel, D. Les effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur le comportement mécanique et la dégradation chimique des Bétons. Thèse de doctorat. Université de Marne.
100. Divet, L. Les réactions sulfatiques internes au béton : contribution à l'étude des mécanismes de la formation différée de l'ettringite. Thèse de doctorat. Conservatoire National des Arts et Métiers, 2001.
101. Hausmann, D. A., Steel corrosion in concrete: how does it occur? *Materials protection*: 1967; Vol. 4, pp 19-23.
102. Juel, I.; Herfort, D.; Gollop, R.; Konnerup-Madsen, J.; Jakobsen, H. J.; Skibsted, J., A thermodynamic model for predicting the stability of thaumasite. *Cement & Concrete Composites* **2003**, 25 (8), 867-872.
103. Santhanam, M.; Cohen, M. D.; Olek, J., Sulfate attack research - whither now? *Cement and Concrete Research* **2001**, 31 (6), 845-851.
104. Glasser, F. P.; Scrivener, K. L., Sulfate Attack on Concrete - Recent Perspectives. *American Concrete Institute* **2006**, 234, 495-506.
105. GranDuBé, Grandeurs associées à la durabilité des bétons. *Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées* 2007, p 437.
106. Scrivener, K.; Taylor, H. F. M., delayed ettringite formation: a microstructural and micro analytical study. *Advanced Cement Research* **2001**, 7, 375-377.
107. Taylor, H. F. W., *Cement chemistry*. 2nd ed. Thomas Telford Publishing: 1997.
108. Lawrence, C., *Physiochemical and mechanical properties of Portland cements*. Arnold Publisher: Lea's chemistry of cement and concrete, 1998.
109. Collepardi, M., Damage by delayed ettringite formation- a holistic approach and new hypothesis. *Concrete International* **1999**, 21, 69-74.
110. Raharinaivo, A.; Arliguie, G.; Chaussadent, T.; Grimaldi, G.; Pollet, V.; Taché, G., La corrosion et la protection des aciers dans le béton. *Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées* 1998, p 167 pages.
111. Andrade, C.; Keddah, M.; Novoa, X. R., Electrochemical behavior of steel bars in concrete: influence of environmental factors and cement chemistry. *Electrochimica Acta* **2001**, 46, 3905-3912.
112. Andrade, C.; Alonso, C.; Sarria, J., Corrosion rate evolution in concrete structures exposed to the atmosphere. *Cement & Concrete Composites* **2002**, 24 (1), 55-64.
113. Andrade, C.; Castillo, A., Evolution of reinforcement corrosion due to climatic variations. *Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion* **2003**, 54 (6), 379-386.
114. Landolt, D., Corrosion et chimie de surface des métaux. Presse polytechniques et universitaires romandes, 1993.
115. Goni, S.; Alonso, C.; Andrade, C., Relationship between resistivity, porosity and corrosion rate of rebars in concrete. European Symposium: Corrosion and Deterioration of buildings. *CSTB-CEFRACOR* 1990.
116. Lopez, W.; Gonzalez, J. A.; Andrade, C., Influence of temperature on the service life of rebars. *Cement and Concrete Research* **1993**, 23 (5), 1130-1140.
117. Hunkeler, F. In *Monitoring of repaired reinforced concrete structure by means of resistivity measurements*, Materials Science Forum, 1997; pp 93-106.
118. Blankwoll, A., History of the gimsoystaumen bridge repair project. In *International conference-repair of concrete structures, From theory to practice in a marine environment*, Norvège, 1997; p 35.
119. Lopez, W.; Gonzalez, J. A., Influence of the degree of pore saturation on the resistivity of concrete and the corrosion rate of steel reinforcement. *Cement and Concrete Research* **1993**, 23 (2), 368-376.

120. Zivica, V., Significance and influence of the ambient temperature as a rate factor of steel reinforcement corrosion. *Bulletin of Materials Science* **2002**, 25 (5), 375-379.
121. Huet, B. Comportement à la corrosion des armatures dans un béton carbonaté. Influence de la chimie de la solution interstitielle et d'une barrière de transport. Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2005.
122. Montemor, M. F.; Simoes, A. M. P.; Ferreira, M. G. S., Analytical characterization of the passive film formed on steel in solutions simulating the concrete interstitial electrolyte. *Corrosion* **1998**, 54 (5), 347-353.
123. Kobayashi, K.; Shutttoh, K., Oxygen diffusivity of various cementitious materials. *Cement and Concrete Research* **1991**, 21 (2-3), 273-284.
124. Goto, S.; Roy, D. M., The effect of w/c ratio and curing temperature on the permeability of hardened cement paste. *Cement and Concrete Research* **1981**, 11 (4), 575-579.
125. Goni, S.; Alonso, C.; Andrade, C., Relationship between resistivity, porosity and corrosion rate of rebars in concrete European Symposium: Corrosion and Deterioration of buildings. *CSTB-CEFRACOR* 1990.
126. Vassie, P. R. *A survey of site tests for the assessment of corrosion in reinforced concrete*; Transport Research Laboratory: 1980; p 33.
127. Polder, R. B., Test methods for on site measurement of resistivity of concrete - a RILEM TC-154 technical recommendation. *Construction and Building Materials* **2001**, 15 (2-3), 125-131.
128. Saleem, M.; Shameem, M.; Hussain, S. E.; Maslehuddin, M., Effect of moisture, chloride and sulphate contamination on the electrical resistivity of Portland cement concrete. *Construction and Building Materials* **1996**, 10, 209-214.
129. Okeniyi, J. O.; Omotosho, O. A.; Ajayi, O. O.; Loto, C. A., Effect of potassium-chromate and sodium-nitrite on concrete steel-rebar degradation in sulphate and saline media. *Construction and Building Materials* **2014**, 50, 448-456.
130. Dong, S.; Zhao, B.; Lin, C.; Du, R.; Hu, R.; Zhang, G. X., Corrosion behavior of epoxy/zinc duplex coated rebar embedded in concrete in ocean environment. *Construction and Building Materials* **2012**, 28 (1), 72-78.
131. Parthiban, G. T.; Parthiban, T.; Ravi, R.; Saraswathy, V.; Palaniswamy, N.; Sivan, V., Cathodic protection of steel in concrete using magnesium alloy anode. *Corrosion Science* **2008**, 50 (12), 3329-3335.
132. Valcarce, M. B.; Vazquez, M., Carbon steel passivity examined in alkaline solutions: The effect of chloride and nitrite ions. *Electrochimica Acta* **2008**, 53 (15), 5007-5015.
133. Valcarce, M. B.; Vazquez, M., Carbon steel passivity examined in solutions with a low degree of carbonation: The effect of chloride and nitrite ions. *Materials Chemistry and Physics* **2009**, 115 (1), 313-321.
134. Macdonald, S., The investigation and repair of historic concrete. NSW Heritage Office: Parramatta, 2003.
135. Canon, A.; Garces, P.; Climent, M. A.; Carmona, J.; Zornoza, E., Feasibility of electrochemical chloride extraction from structural reinforced concrete using a sprayed conductive graphite powder-cement paste as anode. *Corrosion Science* **2013**, 77, 128-134.
136. Liu, Y.; Shi, X., electrochemical chloride extraction and electrochemical injection of corrosion inhibitor in concrete: state of the knowledge. *Corrosion Reviews* **2009**, 27 (1-2), 53-81.
137. Sanchez, M.; Alonso, M. C., Electrochemical chloride removal in reinforced concrete structures: Improvement of effectiveness by simultaneous migration of calcium nitrite. *Construction and Building Materials* **2011**, 25 (2), 873-878.

138. Fedrizzi, L.; Azzolini, F.; Bonora, P. L., The use of migrating corrosion inhibitors to repair motorways' concrete structures contaminated by chlorides. *Cement and Concrete Research* **2005**, 35 (3), 551-561.
139. NACE, Glossary of Corrosion Terms. In *Materials protection Vol.4*, 1965; pp 79-80.
140. Broomfield, J., corrosion inhibitors for steel in concrete. *concrete international* **1999**, 44, 7.
141. Hansson, C. M.; Mammoliti, L.; Hope, B. B., Corrosion inhibitors in concrete - Part I: The principles. *Cement and Concrete Research* **1998**, 28 (12), 1775-1781.
142. Soeylev, T. A.; Richardson, M. G., Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report. *Construction and Building Materials* **2008**, 22 (4), 609-622.
143. Jamil, H. E.; Shrir, A.; Boulif, R.; Bastos, C.; Montemor, M. F.; Ferreira, M. G. S., Electrochemical behaviour of amino alcohol-based inhibitors used to control corrosion of reinforcing steel. *Electrochimica Acta* **2004**, 49 (17-18), 2753-2760.
144. El Azhar, M.; Mernari, B.; Traisnel, M.; Bentiss, F.; Lagrenee, M., Corrosion inhibition of mild steel by the new class of inhibitors 2,5-bis(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazoles in acidic media. *Corrosion Science* **2001**, 43 (12), 2229-2238.
145. Nmai, C. K., Multi-functional organic corrosion inhibitor. *Cement & Concrete Composites* **2004**, 26 (3), 199-207.
146. Cruz, J.; Martinez, R.; Genesca, J.; Garcia-Ochoa, E., Experimental and theoretical study of 1-(2-ethylamino)-2-methylimidazoline as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, 566 (1), 111-121.
147. Ormellese, M.; Lazzari, L.; Goidanich, S.; Fumagalli, G.; Brenna, A., A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete. *Corrosion Science* **2009**, 51 (12), 2959-2968.
148. Feng, L.; Yang, H.; Wang, F., Experimental and theoretical studies for corrosion inhibition of carbon steel by imidazoline derivative in 5% NaCl saturated Ca(OH)(2) solution. *Electrochimica Acta* **2011**, 58, 427-436.
149. Mennucci, M. M.; Banczek, E. P.; Rodrigues, P. R. P.; Costa, I., Evaluation of benzotriazole as corrosion inhibitor for carbon steel in simulated pore solution. *Cement & Concrete Composites* **2009**, 31 (6), 418-424.
150. Vaysburd, A. M.; Emmons, P. H., Corrosion inhibitors and other protective systems in concrete repair: concepts or misconcepts. *Cement & Concrete Composites* **2004**, 26 (3), 255-263.
151. Karman, F. H.; Felhosi, I.; Kalman, E.; Cserny, I.; Kover, L., The role of oxide layer formation during corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous media. *Electrochimica Acta* **1998**, 43 (1-2), 69-75.
152. Mansfeld, F.; Kendig, M. W.; Lorenz, W. J., corrosion inhibition in neutral, aerated media. *Journal of the Electrochemical Society* **1985**, 132 (2), 290-296.
153. Lorbeer, P.; Lorenz, W. J., the kinetics of iron dissolution and passivation in solutions containing oxygen. *Electrochimica Acta* **1980**, 25 (4), 375-381.
154. Ormellese, M.; Berra, M.; Bolzoni, F.; Pastore, T., Corrosion inhibitors for chlorides induced corrosion in reinforced concrete structures. *Cement and Concrete Research* **2006**, 36 (3), 536-547.
155. Andrade, C.; Alonso, C.; Acha, M.; Malric, B., Preliminary testing of $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ as a curative corrosion-inhibitor for steel reinforcements in concrete. *Cement and Concrete Research* **1992**, 22 (5), 869-881.
156. Dhouibi, L.; Triki, E.; Salta, M.; Rodrigues, P.; Raharinaivo, A., Studies on corrosion inhibition of steel reinforcement by phosphate and nitrite. *Materials and Structures* **2003**, 36 (262), 530-540.

157. Soeda, K.; Ichimura, T., Present state of corrosion inhibitors in Japan. *Cement & Concrete Composites* **2003**, 25 (1), 117-122.
158. de Rincon, O. T.; Perez, O.; Paredes, E.; Caldera, Y.; Urdaneta, C.; Sandoval, I., Long-term performance of ZnO as a rebar corrosion inhibitor. *Cement & Concrete Composites* **2002**, 24 (1), 79-87.
159. Gu, P.; Elliott, S.; Hristova, R.; Beaudoin, J. J.; Brousseau, R.; Baldock, B., A study of corrosion inhibitor performance in chloride contaminated concrete by electrochemical impedance spectroscopy. *Aci Materials Journal* **1997**, 94 (5), 385-395.
160. Jeknavorian, A. A.; Barry, E. F., Determination of durability-enhancing admixtures in concrete by thermal desorption and pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry. *Cement and Concrete Research* **1999**, 29 (6), 899-907.
161. Balonis, M.; Glasser, F. P., Calcium Nitrite Corrosion Inhibitor in Portland Cement: Influence of Nitrite on Chloride Binding and Mineralogy. *Journal of the American Ceramic Society* **2011**, 94 (7), 2230-2241.
162. Berke, N. S.; sundberg, K. M., The effect of calcium nitrite and microsilica admixtures on corrosion resistance of steel in concrete. In *Performance of Concrete*, 1989; p 269.
163. Nurnberger, U., Possibilities of corrosion protection of reinforcing steel in concrete. In *COST 521*, Belfast, 2000; pp 15-56.
164. Chaussadent, T.; Nobel-Pujol, W.; Farcas, F.; Mabilie, I.; Fiaud, C., Effectiveness conditions of sodium monofluorophosphate as a corrosion inhibitor for concrete reinforcements. *Cement and Concrete Research* **2006**, 36 (3), 556-561.
165. Alonso, C.; Andrade, C.; Argiz, C.; Malric, B., Na₂PO₃F as inhibitor of corroding reinforcement in carbonated concrete. *Cement and Concrete Research* **1996**, 26 (3), 405-415.
166. Buffenbarger, J. K.; Miltenberger, M.; Miller, B.; Casal, H. In *Long-term performance of an organic corrosion inhibitor: a decade of mechanism study and its impact on concrete service life*, International congress on advanced materials their processes and applications, Munich, Germany, Munich, Germany, 2000.
167. Okeniyi, J. O.; Loto, C. A.; Popola, A. P. I., Corrosion Inhibition Performance of Rhizophora mangle L Bark-Extract on Concrete Steel-Reinforcement in Industrial/Microbial Simulating-Environment. *International Journal of Electrochemical Science* **2014**, 9 (8), 4205-4216.
168. Holloway, L.; Nairn, K.; Forsyth, M., Concentration monitoring and performance of a migratory corrosion inhibitor in steel-reinforced concrete. *Cement and Concrete Research* **2004**, 34 (8), 1435-1440.
169. Masadeh, S., The Influence of Added Inhibitors on Corrosion of Steel in Concrete Exposed to Chloride Containing Solutions. *Advances in Materials Sciences* **2013**, 13, 5-11.
170. Mäder, U., A New Class of Corrosion Inhibitors, in Corrosion and Corrosion Protection of Steel in Concrete. *Sheffield Academic Press* **1994**, 2, 851.
171. Qian, S. Y.; Cusson, D., Electrochemical evaluation of the performance of corrosion-inhibiting systems in concrete bridges. *Cement & Concrete Composites* **2004**, 26 (3), 217-233.
172. Hu, J.; Koleva, D. A.; de Wit, J. H. W.; Kolev, H.; van Breugel, K., Corrosion Performance of Carbon Steel in Simulated Pore Solution in the Presence of Micelles. *Journal of the Electrochemical Society* **2011**, 158 (3), C76-C87.
173. Kern, P.; Landolt, D., Adsorption of organic corrosion inhibitors on iron in the active and passive state. A replacement reaction between inhibitor and water studied with the rotating quartz crystal microbalance. *Electrochimica Acta* **2001**, 47 (4), 589-598.
174. Violetta, F.; Munteanu, F.; Kinney, F. D., Corrosion Inhibition Properties of a Complex Inhibitor - Mechanism of Inhibition. In *CANMET*, 2000; pp 255-269.

175. Buffenbarger, J.; Miltenberger, M.; Miller, B.; Casal, H., Long term performance of organic inhibitors. In *the international congress on advanced materials, their process and applications*, 2000, Ed. Munich.
176. Fei, F.-l.; Hu, J.; Wei, J.-x.; Yu, Q.-j.; Chen, Z.-s., Corrosion performance of steel reinforcement in simulated concrete pore solutions in the presence of imidazoline quaternary ammonium salt corrosion inhibitor. *Construction and Building Materials* **2014**, *70*, 43-53.
177. Okeniyi, J. O., C₁₀H₁₈N₂Na₂O₁₀ inhibition and adsorption mechanism on concrete steel-reinforcement corrosion in corrosive environments. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* **2014**.
178. Mahdavian, M.; Naderi, R., Corrosion inhibition of mild steel in sodium chloride solution by some zinc complexes. *Corrosion Science* **2011**, *53* (4), 1194-1200.
179. Olsson, C. O. A.; Agarwal, P.; Frey, M.; Landolt, D., An XPS study of the adsorption of organic inhibitors on mild steel surfaces. *Corrosion Science* **2000**, *42* (7), 1197-1211.
180. Singh, A. K., Inhibition of Mild Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solution by 3-(4-((Z)-Indolin-3-ylideneamino)phenylimino)indolin-2-one. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51* (8), 3215-3223.
181. Zheng, H.; Li, W.; Ma, F.; Kong, Q., The effect of a surface-applied corrosion inhibitor on the durability of concrete. *Construction and Building Materials* **2012**, *37*, 36-40.
182. Li, J.-H.; Zhao, B.; Hu, J.; Zhang, H.; Dong, S.-G.; Du, R.-G.; Lin, C.-J., Corrosion Inhibition Effect of D-sodium Gluconate on Reinforcing Steel in Chloride-contaminated Simulated Concrete Pore Solution. *International Journal of Electrochemical Science* **2015**, *10* (1), 956-968.
183. Mechmeche, L. B.; Dhouibi, L.; Ben Ouezdou, M.; Triki, E.; Zucchi, F., Investigation of the early effectiveness of an amino-alcohol based corrosion inhibitor using simulated pore solutions and mortar specimens. *Cement & Concrete Composites* **2008**, *30* (3), 167-173.
184. Ji, G.; Shukla, S. K.; Dwivedi, P.; Sundaram, S.; Prakash, R., Inhibitive Effect of Argemone mexicana Plant Extract on Acid Corrosion of Mild Steel. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, *50* (21), 11954-11959.
185. Afia, L.; Salghi, R.; Zarrouk, A.; Zarrok, H.; Bazzi, E. H.; Hammouti, B.; Zougagh, M., Comparative Study of Corrosion Inhibition on Mild Steel in HCl Medium by Three Green Compounds: Argania spinosa Press Cake, Kernels and Hulls Extracts. *Transactions of the Indian Institute of Metals* **2013**, *66* (1), 43-49.
186. Bouyanzer, A.; Hammouti, B.; Majidi, L., Pennyroyal oil from Mentha pulegium as corrosion inhibitor for steel in 1M HCl. *Materials Letters* **2006**, *60* (23), 2840-2843.
187. Eddy, N. O.; Odoemelam, S. A., Inhibition of corrosion of mild steel in acidic medium using ethanol extract of Aloe vera. *Pigment & Resin Technology* **2009**, *38* (2), 111-115.
188. Satapathy, A. K.; Gunasekaran, G.; Sahoo, S. C.; Amit, K.; Rodrigues, P. V., Corrosion inhibition by Justicia gendarussa plant extract in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science* **2009**, *51* (12), 2848-2856.
189. de Souza, F. S.; Spinelli, A., Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel. *Corrosion Science* **2009**, *51* (3), 642-649.
190. Okafor, P. C.; Ikpi, M. E.; Uwah, I. E.; Ebenso, E. E.; Ekpe, U. J.; Umoren, S. A., Inhibitory action of Phyllanthus amarus extracts on the corrosion of mild steel in acidic media. *Corrosion Science* **2008**, *50* (8), 2310-2317.
191. da Rocha, J. C.; da Cunha Ponciano Gomes, J. A.; D'Elia, E., Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts. *Corrosion Science* **2010**, *52* (7), 2341-2348.
192. da Trindade, L. G.; Goncalves, R. S., Evidence of caffeine adsorption on a low-carbon steel surface in ethanol. *Corrosion Science* **2009**, *51* (8), 1578-1583.

193. Khamis, E.; AlAndis, N., Herbs as new type of green inhibitors for acidic corrosion of steel. *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik* **2002**, 33 (9), 550-554.
194. Quraishi, M. A.; Singh, A.; Singh, V. K.; Yadav, D. K.; Singh, A. K., Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves. *Materials Chemistry and Physics* **2010**, 122 (1), 114-122.
195. Oguzie, E. E.; Enenebeaku, C. K.; Akalezi, C. O.; Okoro, S. C.; Ayuk, A. A.; Ejike, E. N., Adsorption and corrosion-inhibiting effect of *Daayodis edulis* extract on low-carbon-steel corrosion in acidic media. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, 349 (1), 283-292.
196. Ramesh, S. P.; Kumar, K. P. V.; Sethuraman, M. G., Extract of *Andrographis Paniculata* as corrosion inhibitor of mild steel in acid medium. *Bulletin of Electrochemistry* **2001**, 17 (3), 141-144.
197. Okafor, P. C.; Uwah, I. E.; Ekerenam, O. O.; Ekpe, U. J., *Combretum bracteosum* extracts as eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium. *Pigment & Resin Technology* **2009**, 38 (4), 236-241.
198. El-Etre, A. Y., Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves. *Journal of colloid and interface science* **2007**, 314 (2), 578-83.
199. Chidiebere, M. A.; Ogukwe, C. E.; Oguzie, K. L.; Eneh, C. N.; Oguzie, E. E., Corrosion Inhibition and Adsorption Behavior of *Punica granatum* Extract on Mild Steel in Acidic Environments: Experimental and Theoretical Studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, 51 (2), 668-677.
200. Oguzie, E. E.; Adindu, C. B.; Enenebeaku, C. K.; Ogukwe, C. E.; Chidiebere, M. A.; Oguzie, K. L., Natural Products for Materials Protection: Mechanism of Corrosion Inhibition of Mild Steel by Acid Extracts of *Piper guineense*. *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116 (25), 13603-13615.
201. Loto, C. A.; Joseph, O. O.; Loto, R. T.; Popoola, A. P. I., Inhibition Effect of *Vernonia amygdalina* Extract on the Corrosion of Mild Steel Reinforcement in Concrete in 3.5M NaCl Environment. *International Journal of Electrochemical Science* **2013**, 8 (9), 11087-11100.
202. Loto, C. A.; Loto, R. T.; Popoola, A. P. I., Electrode Potential Monitoring of Effect of Plants Extracts Addition on the Electrochemical Corrosion Behaviour of Mild Steel Reinforcement in Concrete. *International Journal of Electrochemical Science* **2011**, 6 (8), 3452-3465.
203. Asipita, S. A.; Ismail, M.; Abd Majid, M. Z.; Majid, Z. A.; Abdullah, C.; Mirza, J., Green *Bambusa Arundinacea* leaves extract as a sustainable corrosion inhibitor in steel reinforced concrete. *Journal of Cleaner Production* **2014**, 67, 139-146.
204. Okeniyi, J. O.; Loto, C. A.; Popoola, A. P. I., Electrochemical Performance of *Anthocleista djalonensis* on Steel-Reinforcement Corrosion in Concrete Immersed in Saline/Marine Simulating-Environment. *Transactions of the Indian Institute of Metals* **2014**, 67 (6), 959-969.
205. El-Sayed, M.; Mansour, O. Y.; Selim, I. Z.; Ibrahim, M. M., Identification and utilization of banana plant juice and its pulping liquor as anti-corrosive materials. *Journal of Scientific & Industrial Research* **2001**, 60 (9), 738-747.
206. Tantawi, S. H.; Selim, I. Z., Improvement of concrete properties and reinforcing steel inhibition using a natural product admixture. *Journal of Materials Science & Technology* **1996**, 12 (2), 95-99.
207. Gonzalez, J. E. G.; Santana, F. J. H.; Mirza-Rosca, J. C., Effect of bacterial biofilm on 316 SS corrosion in natural seawater by EIS. *Corrosion Science* **1998**, 40 (12), 2141-2154.
208. Javaherdashti, R.; Raman, R. K. S.; Panter, C.; Pereloma, E. V., Microbiologically assisted stress corrosion cracking of carbon steel in mixed and pure cultures of sulfate reducing bacteria. *International Biodeterioration & Biodegradation* **2006**, 58 (1), 27-35.

209. Feugeas, F.; Cornet, A.; Tribollet, B., *Biodétérioration des matériaux - Action des microorganismes de l'échelle nanométrique à l'échelle macroscopique*. 2008.
210. Glass, G. K.; Hassanein, A. M.; Buenfeld, N. R., Monitoring the passivation of steel in concrete induced by cathodic protection. *Corrosion Science* **1997**, *39* (8), 1451-1458.
211. Roux, S.; Bur, N.; Ferrari, G.; Tribollet, B.; Feugeas, F., Influence of a biopolymer admixture on corrosion behaviour of steel rebars in concrete. *Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion* **2010**, *61* (12), 1026-1033.
212. .
213. Dagbert, C.; Meylheuc, T.; Bellon-Fontaine, M.-N., Pit formation on stainless steel surfaces pre-treated with biosurfactants produced by *Pseudomonas fluorescens*. *Electrochimica Acta* **2008**, *54* (1), 35-40.
214. Dagbert, C.; Meyheuc, T.; Bellon-Fontaine, M.-N., Corrosion behaviour of AISI 304 stainless steel in presence of a biosurfactant produced by *Pseudomonas fluorescens*. *Electrochimica Acta* **2006**, *51* (24), 5221-5227.

CHAPITRE II

Conditions expérimentales et techniques d'étude

1. Matériau, électrolytes, bioadjuvant

1.1. Acier

1.1.1. Composition de l'acier

Le matériau étudié est un acier doux C15, généralement employé comme matériau constitutif des armatures métalliques dans les bétons de construction, selon la norme EN 10277-2. La composition en éléments majoritaires de l'acier C15 est présentée dans le tableau II.1:

Fe %	C %	Si %	Mn %	P %	S %
~ 98	0,12 – 0,18	0 – 0,40	0,30 – 0,80	0 – 0,045	0 – 0,045

Tableau II.1 : Composition (% atomiques) de l'acier doux C15.

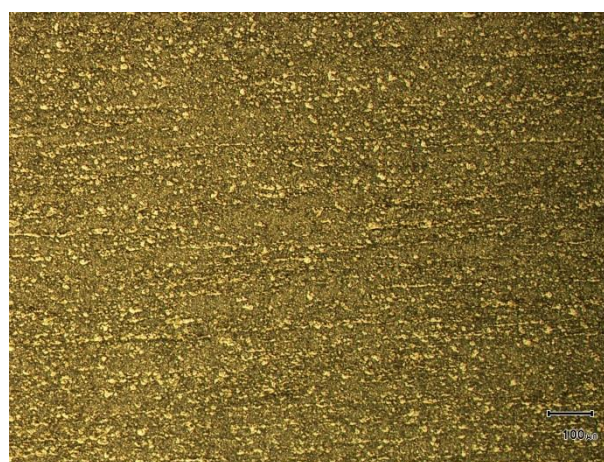
Une observation au microscope électronique à balayage (MEB) couplée à une analyse semi-quantitative EDS d'un barreau d'acier C15 a été réalisée après polissage mécanique au papier SiC et attaque chimique au Nital (mélange de 2 mL d'acide nitrique dans 100 mL d'éthanol pur) et est présentée sur la figure II.1. L'analyse de surface vise à révéler la microstructure du barreau d'acier C15 en surface et en coupe transversale.

Surface



× 10

Coupe transversale



× 10

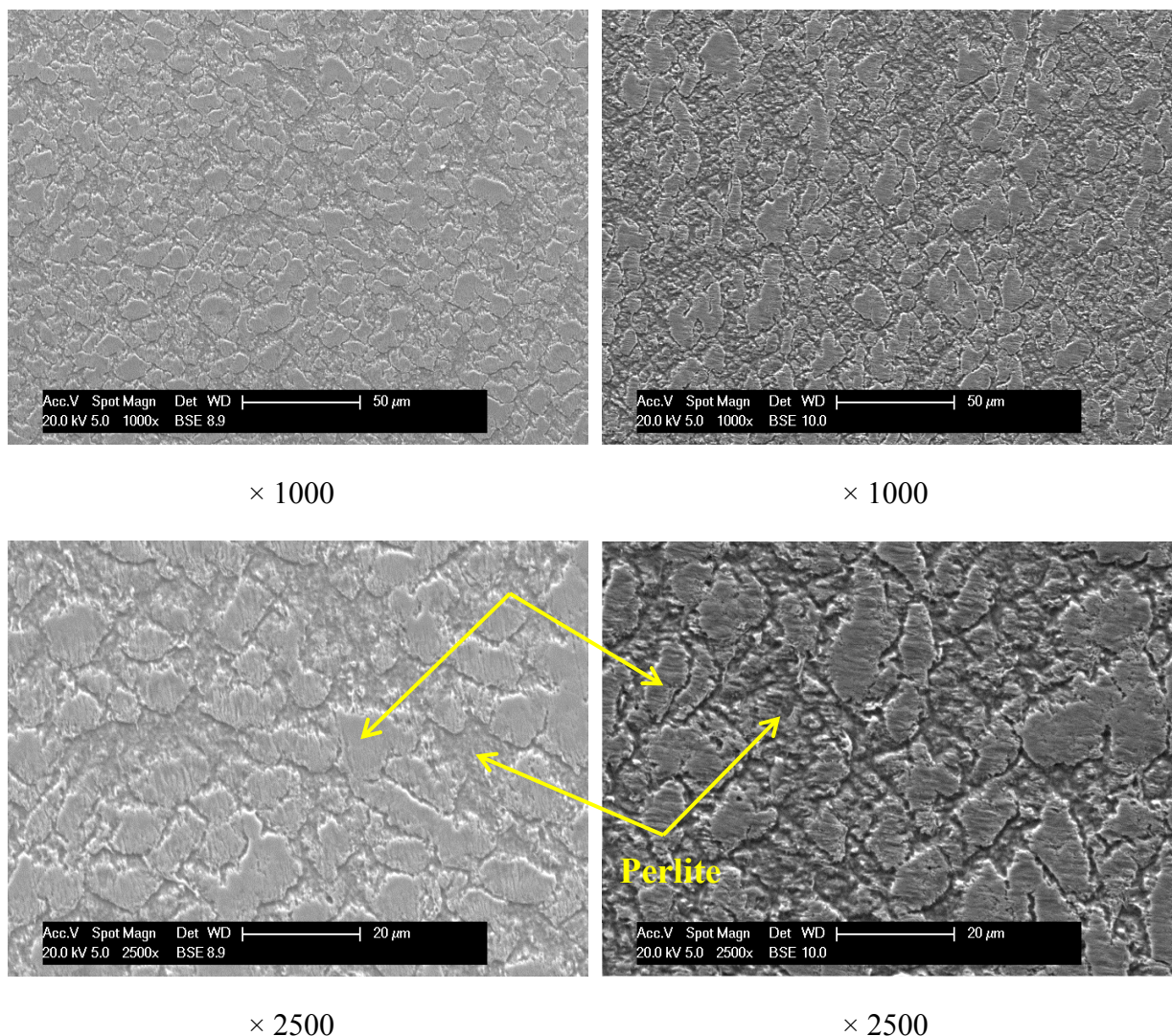


Figure II.1 : Observations par microscope électronique à balayage de la surface d'acier au carbone C15 révélant les deux phases en présence.

Aucune distinction entre les observations faites en surface et en coupe transversale ne peut être observée. Dans les deux cas, les contours à tendance convexe sont typiques de la ferrite et le reste de la microstructure est formé par la perlite. Par ailleurs, de la cémentite (Fe_3C) peut être présente dans la perlite, mais ne peut être observée seule sur ces échantillons.

1.1.2. Préparation des électrodes

L'acier doux utilisé dans ce travail nous a été fourni sous forme de barreau cylindrique et provient d'une même coulée. La surface d'acier au contact de la solution est la section droite de ce cylindre de 0,8 cm de diamètre (surface géométrique égale à $0,5 \text{ cm}^2$). Deux types d'échantillons ont été usinés :

- des électrodes à disque tournant (EDT) pour les mesures électrochimiques. La surface latérale du cylindre est alors recouverte de peinture cataphorétique isolante avant d'être enrobée dans une résine époxy (figure II.2). Avant chaque expérience, l'EDT est polie au papier SiC de grade 1200, nettoyée aux ultrasons pendant une minute dans l'éthanol pur puis dans l'eau distillée et enfin séchée à l'argon.

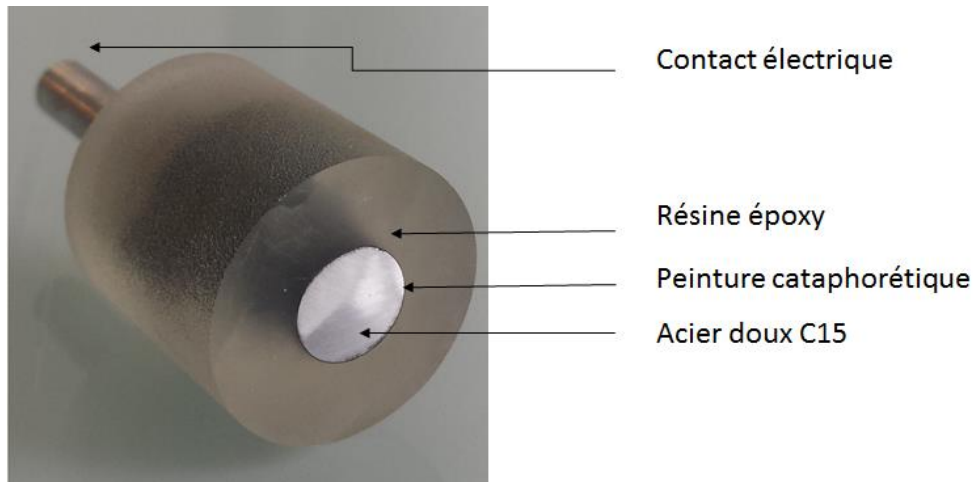


Figure II.2 : *Electrode à disque tournant (EDT) pour les mesures électrochimiques.*

- des pastilles de faible épaisseur pour les analyses de surface. Dans ce cas la surface latérale du cylindre est uniquement recouverte de peinture cataphorétique (pas d'enrobage dans la résine époxy). Avant chaque expérience, les échantillons sont polis au papier SiC de grade 1200, puis aux pâtes diamantées 6 μm , 3 μm et 1 μm , les étapes ultérieures de nettoyage et de séchage étant les mêmes que pour les EDT.

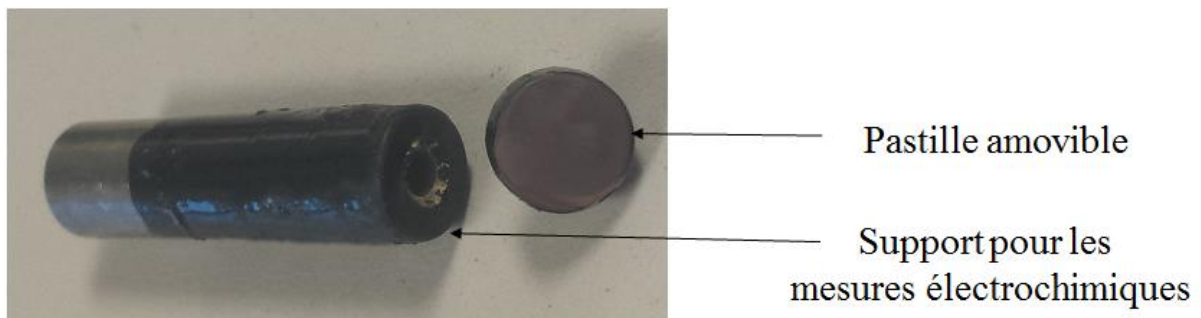


Figure II.3 : *Electrode à pastille amovible pour les analyses de surface.*

1.2. Solutions d'étude

Lors de cette étude, différentes solutions ont été utilisées afin d'étudier le comportement de l'acier doux dans un milieu représentatif du béton.

1.2.1. Solution de référence NaOH 0,1 M

Tout d'abord, une solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 M (pH 13) a été utilisée afin de simuler le pH basique de la solution interstitielle des bétons (solution porale). Cette solution de référence permet de s'affranchir de l'influence des différents ions entrant dans la composition de la solution interstitielle. Certaines mesures électrochimiques ont été réalisées dans cette solution afin de déterminer la vitesse de balayage à utiliser pour le tracé des courbes de polarisation anodiques, ainsi que le temps d'immersion nécessaire à l'obtention d'un état stationnaire (§ chapitre III).

1.2.2. Solutions interstitielles synthétiques

Une solution saturée en hydroxyde de calcium est habituellement utilisée comme solution synthétique représentative de la solution interstitielle des bétons (CPS pour « concrete pore solution » en anglais) afin d'étudier le comportement électrochimique des armatures métalliques [1,2,3]. Cependant, la CPS contient également d'autres cations tels que Ca^{2+} , Na^+ et K^+ et des anions tels que SO_4^{2-} et OH^- . Les ions sodium et potassium proviennent des oxydes alcalins, tels que Na_2O et K_2O , présents dans le ciment. Quant aux ions sulfate, ils peuvent provenir du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ajouté lors de la fabrication du ciment, d'agents de contamination ou encore de l'eau utilisée lors du gâchage [4].

Afin de préparer les solutions synthétiques représentatives de la solution interstitielle de bétons jeunes, trois ciments Portland (CEM I 52,5 N, CEM II/B-S 42,5 N et CEM III/A 42,5 N-LH avec 61% en masse de laitier ; fiches techniques données en Annexe I) ont été gâchés avec différents rapports eau/ciment (E/C) compris entre 0,375 et 0,45, à l'aide d'un malaxeur IKA Eurostar 20 avec pale défloculeuse. Environ 1,5 min après gâchage, le mélange obtenu est filtré à l'aide d'une pompe à palettes, en utilisant deux filtres de 11 et 20 μm , puis à l'aide d'une seringue filtrante à 1 et 0,2 μm . Ce temps de filtration est justifié par le fait que

les concentrations élémentaires, en particulier celles en calcium et en soufre (sulfate), de la solution interstitielle ne varient pas pendant les 6 premières heures après gâchage [5]. Les solutions ainsi obtenues sont analysées afin de déterminer la composition en ions majoritaires. Les ions alcalins (sodium et potassium) ont été dosés par spectrométrie d'absorption atomique. La concentration en sulfate est déterminée par conductimétrie avec une solution de nitrate de baryum. Les ions calcium ont été dosés par potentiométrie à l'aide d'une électrode sélective aux ions Ca^{2+} . Les compositions des trois filtrats de ciment ainsi obtenus sont présentées dans les tableaux II.2, II.3 et II.3. Par ailleurs, le pH de ces solutions a été mesuré ; les valeurs figurent également dans les tableaux II.2, II.3 et II.3.

CEM I	$[\text{Ca}^{2+}]$ (mmol/L)	$[\text{SO}_4^{2-}]$ (mmol/L)	$[\text{Na}^+]$ (mmol/L)	$[\text{K}^+]$ (mmol/L)	pH
E/C = 0,45	16	190	88	350	13,6
E/C = 0,4	12	190	82	320	13,6
E/C = 0,375	12	210	130	370	13,7

Tableau II.2: pH et concentrations des ions majoritaires dosés dans les filtrats de ciment CEM I avec différents rapports E/C; filtration environ 1,5 min après gâchage.

CEM II	$[\text{Ca}^{2+}]$ (mmol/L)	$[\text{SO}_4^{2-}]$ (mmol/L)	$[\text{Na}^+]$ (mmol/L)	$[\text{K}^+]$ (mmol/L)	pH
E/C = 0,45	15	120	60	220	13,5
E/C = 0,4	17	150	72	270	13,5
E/C = 0,375	12	160	100	330	13,7

Tableau II.3: pH et concentrations des ions majoritaires dosés dans les filtrats de ciment CEM II avec différents rapports E/C; filtration environ 1,5 min après gâchage.

CEM III	$[\text{Ca}^{2+}]$ (mmol/L)	$[\text{SO}_4^{2-}]$ (mmol/L)	$[\text{Na}^+]$ (mmol/L)	$[\text{K}^+]$ (mmol/L)	pH
E/C = 0,45	19	80	37	190	13,2
E/C = 0,4	23	81	42	230	13,2
E/C = 0,375	18	91	64	300	13,5

Tableau II.4: pH et concentrations des ions majoritaires dosés dans les filtrats de ciment CEM III avec différents rapports E/C; filtration environ 1,5 min après gâchage.

Pour les trois ciments CEM I, II et III, aucune différence significative sur la concentration en ions majoritaires n'est mise en évidence à partir des résultats obtenus pour le même ciment mais avec différents rapport E/C. En effet, un rapport de E/C compris entre 0,3 et 0,6 est utilisé généralement afin de de simuler la solution interstitielle de béton [5].

Les résultats ainsi obtenus avec le rapport E/C = 0,45 seront donc utilisés pour nos travaux, étant donné que c'est le rapport qui se rapproche le plus de celui utilisé industrielles.

Les concentrations obtenues pour les différents ciments avec le même rapport E/C = 0,45 sont reportées sur la figure II.4:

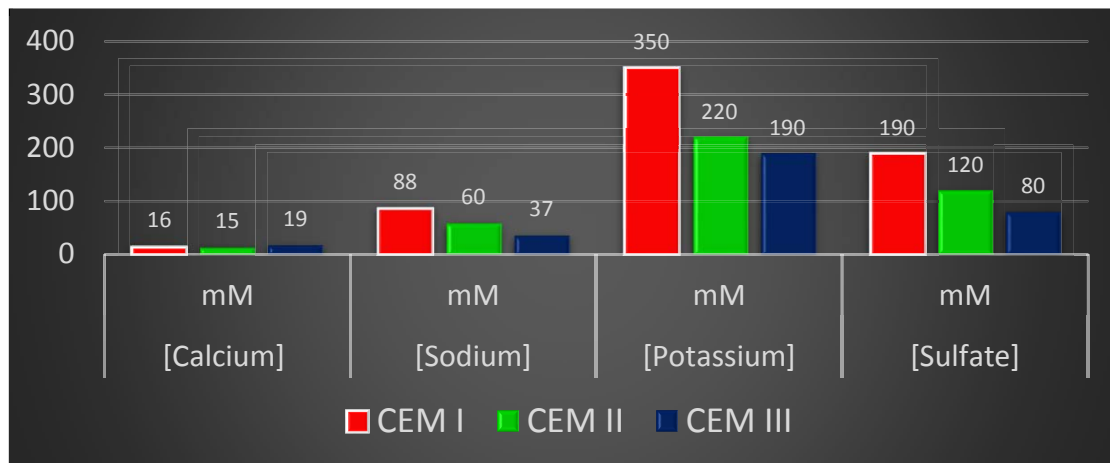


Figure II.4 : Concentrations des ions majoritaires dosés dans les trois filtrats de ciment avec un rapport E/C = 0,45; filtration environ 1 min 30 s après gâchage.

La concentration en calcium reste la même pour les différents ciments étant donné que la solution interstitielle du béton est généralement saturée en chaux. Le ciment CEM I correspond au ciment le plus riche en clinker. En comparaison avec le ciment CEM III, la teneur en sulfate dans le CEM I est très élevée. De même, une teneur importante en alcalins (Na^+ et K^+) est observée. A partir de ces compositions, des solutions synthétiques sont préparés, la valeur du pH sera quant à elle, ajustée systématiquement à une valeur fixe de 13 afin de s'affranchir de l'effet de différences éventuelles de pH entre les solutions. A la fin de chaque expérience, le pH est mesuré et sa valeur est toujours supérieure ou égale à 12,5. Par conséquent, cette faible variation du pH due à la carbonatation de la solution est supposée ne pas avoir d'effet notable sur le comportement à la corrosion de l'acier.

1.2.3. Solutions corrosives contenant des chlorures

Lors de ce travail, le comportement électrochimique de l'acier doux C15 en conditions de corrosion localisée a été étudié et ce, en utilisant deux solutions contenant différentes concentrations en chlorures.

- Une solution à pH 13 contenant 0,5 ou 1 mol/L de NaCl suivant la norme XP P 18-461 afin de garder les mêmes conditions de pH qu'une armature enrobée dans le béton ;
- Une solution représentant l'eau de l'Atlantique, contenant 0,5 mol/L de NaCl suivant les normes XP CEN/TS 12390-11 et XP P 18-420, afin de modéliser les conditions les plus drastiques en termes de corrosion localisée.

Pour toutes les solutions utilisées lors de cette étude, l'eau déionisée a été utilisée afin de contrôler la teneur des différentes espèces.

1.3. Bioadjuvant

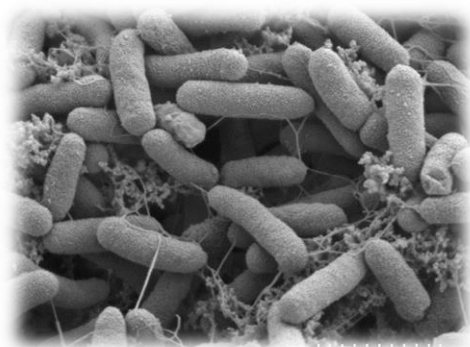
Le bioadjuvant utilisé dans ce travail est développé et produit par l'équipe B2HM à l'INRA, dans le but d'être incorporé comme produit de masse dans la formulation des bétons. Ce produit biologique devra remplir deux fonctions : limiter la biocontamination de la surface des bétons et améliorer la résistance à la corrosion de leurs armatures.

Il s'agit d'un biosurfactant d'origine bactérienne. Les biosurfactants sont des molécules amphiphiles produites par certains micro-organismes dont la principale propriété est d'abaisser fortement la tension de surface de l'eau (propriétés tensio-actives). Ils sont composés d'une partie hydrophile (très variable) et d'une partie hydrophobe (chaîne d'acides gras (in)saturés). Le biosurfactant utilisé ici est produit par la souche *Pseudomonas fluorescens* 495, souche saprophyte (capable de se nourrir de matière organique non vivante par l'intermédiaire d'une membrane) isolée à partir de feuilles de salade [6]. *P. fluorescens*, bactérie omniprésente, est connue pour être une très bonne productrice de biosurfactants, dont les propriétés antiadhésives ont été montrées. Ainsi, le pré-conditionnement de surface d'acier

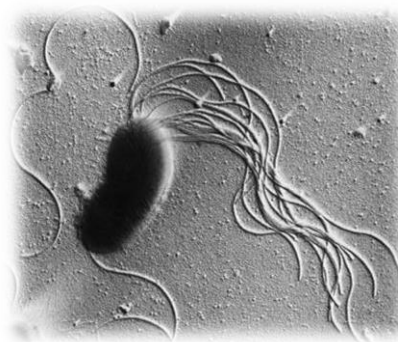
inoxydable 304 avec de tels composés tensio-actifs permet de réduire leur contamination par des bactéries pathogènes [6].

Pseudomonas fluorescens est une espèce ubiquitaire retrouvée dans la plupart des niches écologiques et peut être isolée à partir de l'eau, du sol, des poussières en suspension de l'air et des végétaux. Non pathogène, elle peut se comporter comme un pathogène opportuniste. C'est un bacille à Gram négatif, droit et fins, aux extrémités arrondies (voir figure II.5). Ces principales caractéristiques sont :

- mobile grâce à sa ciliature polaire
- utilise de nombreux substrats hydrocarbonés comme sources de carbone et d'énergie
- psychrotrophe : capable de se développer à de basses températures (-5°C - 35°C)
- fluorescente (production de pyoverdine)
- capable de former des biofilms



(a)



(b)

Figure II.5 : Photomicrographie par microscopie électronique (A : à balayage, B : à transmission) d'une *Pseudomonas fluorescens*.

Le biosurfactant produit est conservé à - 80°C dans des cryotubes. Avant chaque série d'expériences, un cryotube est décongelé à 25°C pendant 15 minutes. La gélose nutritive (King B Agar (KBA)) est utilisée en tant que milieu d'isolement non-sélectif pour la culture de *Pseudomonas fluorescens* et la production du biosurfactant. Chaque boîte de KBA a été inoculée puis incubées à 22°C sous une humidité relative de 60%. Après une incubation de 4 jours, les surfaces de gélose ont été raclées et les cellules ont été remises en suspension dans 150 ml d'eau déminéralisée stérile, la solution est alors agitée pendant 3 minutes (Vortex

Bioblock). Le surnageant de culture contenant le biosurfactant est séparé des cellules par centrifugation (18000 g) pendant 30 min. Le fluide surnageant est soigneusement récupéré et stocké à 4°C. L'activité de surface du biosurfactant et la concentration micellaire critique (concentration en tensio-actif dans un milieu au-dessus de laquelle des micelles se forment spontanément) ont été déterminées par des mesures de tension de surface du surnageant et des dilutions par la méthode de Wilhelmy [7] et à l'aide d'un tensiomètre. La charge ionique du biosurfactant a été déterminée en utilisant la technique de double diffusion en gélose [8].

Le biosurfactant est rajouté aux différentes solutions sous forme liquide, avec un pourcentage volumique égale à 10%. L'extrait sec conventionnel, c'est-à-dire le taux de matière sèche entrant dans la composition du bioadjuvant, a été déterminé selon la norme NF EN 480-8. Sa valeur, très faible, est égale à 0,06%.

2. Méthodes

Comme nous l'avons présenté précédemment, la passivation et la corrosion de l'acier en milieu béton est un processus électrochimique plus ou moins complexe. L'utilisation de méthodes électrochimiques est donc indispensable afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués.

2.1. Mesures électrochimiques

2.1.1. Cellules électrochimiques

La cellule électrochimique utilisée dans ce travail est une cellule classique à trois électrodes contenant environ 150 mL de solution. L'électrode de travail est l'EDT en acier (Figure II.2), la contre-électrode est une grille de platine de grande surface et l'électrode de référence est une électrode au sulfate mercurieux saturé (ESS ; $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ saturé). Afin d'éviter la pollution du fritté de l'ESS par les solutions d'étude (pouvant contenir le bioadjuvant), l'électrode de référence est en contact avec l'électrolyte par l'intermédiaire d'une allonge en verre remplie d'une solution de NaOH 0,1 M. Les expériences sont réalisées à température ambiante et sans aération de la solution. Etant donné que le comportement électrochimique de l'acier dans le domaine anodique (passivation du matériau) ne dépend pas

du transport de matière, les résultats anodiques ont été obtenus en conditions statiques *i.e.* avec une vitesse de rotation de l'EDT égale à 0 tr/min. Les résultats cathodiques ont, quant à eux, été obtenus à une vitesse de rotation égale à 150 tr/min. En effet, en solution aérée, une des réactions cathodiques est la réaction de réduction de l'oxygène dissous qui est limitée par le transport de matière. Par conséquent, un contrôle de l'hydrodynamique s'avère important dans le domaine cathodique. La cellule électrochimique utilisée dans cette étude est présentée sur la figure II.6.

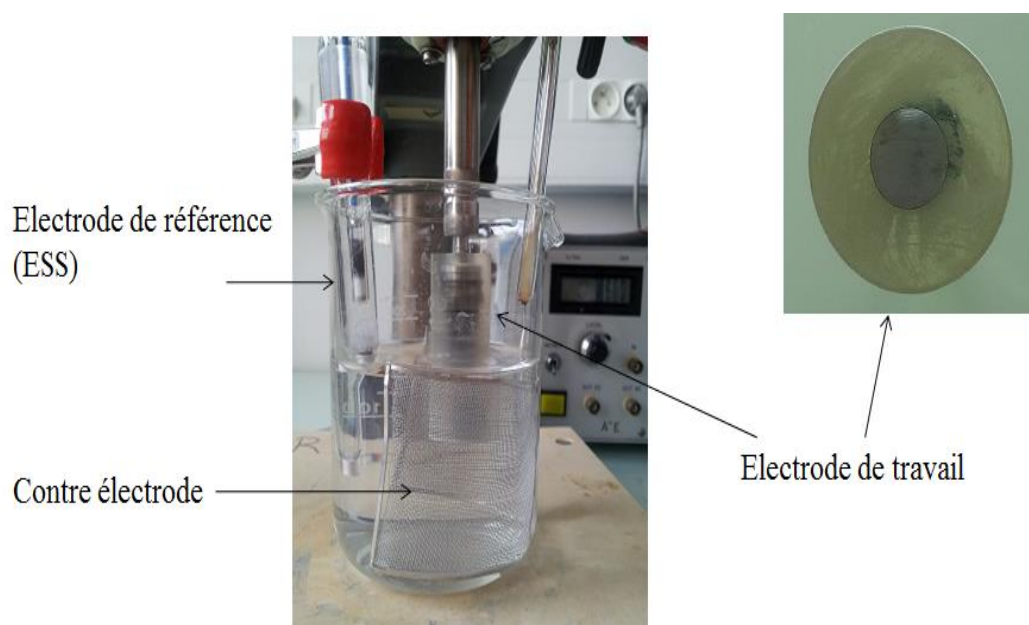


Figure II.6 : Cellule électrochimique à trois électrodes.

Un autre type de cellule a été utilisé lors des expériences qui nous ont permis de coupler les mesures électrochimiques et le suivi de réflectivité de surface (figure II.7). Dans ce cas, la surface de l'électrode est dirigée vers le haut afin de permettre un suivi de l'évolution de la réflectivité de surface en fonction du temps et du potentiel.

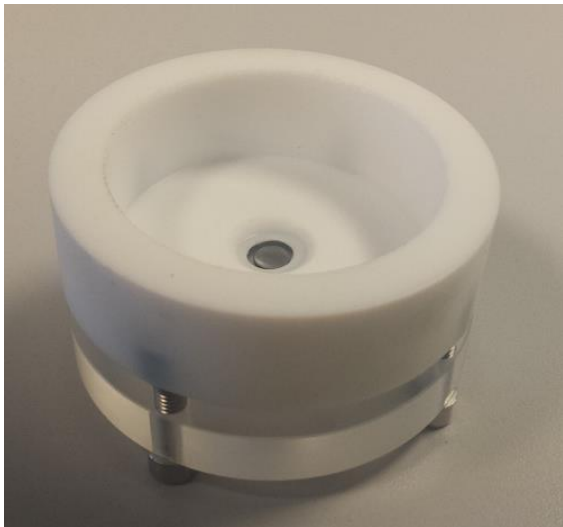


Figure II.7 : Cellule électrochimique et électrode de travail utilisées pour les mesures de couplage électrochimie/réflexométrie.

Un petit volume de solution NaOH 0,1 M est utilisé dans ce cas, quelque mL. La contre électrode est une grille de platine et l'électrode de référence utilisée est un fil d'argent dont le potentiel a été mesurée par rapport à l'électrode de sulfate mercurieux saturé (ESS ; Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ saturé) et qui est égale à -400 mV. Les expériences sont réalisées à température ambiante.

2.1.2. Chronopotentiometrie : E_{corr} vs temps

La chronopotentiométrie consiste à imposer un courant constant et à mesurer la différence de potentiel entre une électrode de travail (acier doux) et l'électrode de référence en fonction du temps. Le suivi du potentiel libre, encore appelé potentiel de circuit ouvert ou potentiel de corrosion (E_{corr}), en fonction du temps d'immersion est un cas particulier de la chronopotentiométrie et correspond à un courant nul. Cette technique donne ainsi des informations sur la passivation ou la dégradation d'une surface métallique.

Le suivi de E_{corr} permet généralement d'estimer le temps nécessaire pour atteindre un état d'équilibre ou un état stationnaire, cet état étant très important lors de l'utilisation de la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique.

Dans le cas du béton armé, E_{corr} représente la valeur de potentiel que prend l'armature métallique noyée dans le béton. C'est une grandeur qui résulte de l'équilibre entre la réaction

anodique d'oxydation du fer et la réaction cathodique de réduction de l'oxygène dissous (milieu aéré) ou de l'eau (milieu désaéré). La mesure de cette grandeur est souvent utilisée afin de détecter les zones corrodées d'une armature [9]. Dans ce travail, le potentiel libre de corrosion a été suivi pendant soixante heures d'immersion, afin d'atteindre un état stationnaire (*cf.* chapitre III).

2.1.3. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisations ou courbes courant-tension sont généralement obtenues en faisant varier de façon linéaire le potentiel appliqué à l'électrode de travail, en partant du potentiel d'équilibre jusqu'à une borne anodique ou cathodique de potentiel tout en enregistrant les valeurs du courant correspondant. L'allure de la courbe ainsi obtenue renseigne sur les différentes réactions électrochimiques mises en jeu. Ces courbes de polarisation fournissent un moyen d'identifier les paramètres électrochimiques importants tels que la densité de courant de corrosion, la pente de Tafel ainsi que le coefficient de diffusion [10].

En corrosion, les courbes courant-tension sont généralement obtenues en appliquant une rampe de potentiel avec une vitesse de balayage la plus faible possible afin de considérer le système comme quasi-stationnaire. La courbe ainsi obtenue est appelée courbe quasi-stationnaire [11]. Dans ce travail, une série de mesures préliminaires a été menée afin de déterminer la vitesse de balayage la plus appropriée à l'étude du comportement électrochimique de l'acier doux C15 en milieu alcalin .

2.1.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Différentes techniques (comme la chronopotentiométrie, la chronoampérométrie, la voltampérométrie...) peuvent être utilisées afin d'étudier l'interface électrode/électrolyte. Ces techniques mettent en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, permettant ainsi de recueillir des informations relatives à la cinétique du système étudié. Néanmoins, elles sont sujettes à des limitations. En effet, si le processus électrochimique se déroule en plusieurs étapes consécutives, c'est l'étape la plus lente qui détermine la vitesse globale du processus. En revanche, si les étapes se déroulent en parallèle, l'étape la plus rapide déterminera le

courant global. De plus, la plupart de ces méthodes sont malheureusement destructives, entraînant la dissolution du métal. La mise au point de techniques dites transitoires a permis de contourner certaines de ces limitations. Par exemple, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet de mettre en évidence différentes étapes réactionnelles, dans la mesure où chacune de ces étapes se manifeste dans un domaine de fréquence distinct.

Cette technique a été largement utilisée dans des recherches fondamentales en cinétique électrochimique pour étudier les mécanismes d'électrocristallisation, les réactions d'oxydo-réduction, la dissolution anodique et la passivation de métaux et d'alliages [12,13]. Depuis une vingtaine d'années, cette technique est utilisée dans le domaine de la corrosion de structures en béton armé [9,14].

Afin d'obtenir une mesure d'impédance valable, quatre conditions doivent être remplies [15] :

- Linéarité : un système est linéaire lorsque sa réponse à une somme de signaux d'entrée individuels est égale à la somme des réponses individuelles. Généralement les systèmes électrochimiques sont fortement non linéaires et l'impédance est obtenue par linéarisation d'équations valables pour de petites amplitudes. Par conséquent, l'amplitude AC appliquée doit être suffisamment petite pour que la réponse du système puisse être linéaire, en première approximation, mais suffisamment grande pour mesurer une réponse ;
- Stabilité : l'état général du système ne doit pas changer de manière significative au cours de l'acquisition des données. Un système stable reste stable à moins d'être excité par une source externe et devrait revenir à son état d'origine une fois la perturbation supprimée. Ainsi, le choix de la gamme de fréquence et des conditions de mesure ont une influence sur cette condition ;
- Causalité : la réponse AC du système qui est mesurée doit être totalement déterminée par la perturbation AC qui est appliquée;
- Finitude : les composantes réelles et imaginaires de l'impédance doivent être des valeurs finies sur toute la gamme de fréquence

2.1.4.1. Principe

Le principe de l'impédance électrochimique est d'imposer à un potentiel constant E_0 , un potentiel sinusoïdal $\Delta E(t)$ de faible amplitude (afin de conserver la réponse linéaire du système) et d'enregistrer la réponse en courant du système. Inversement $\Delta I(t)$ peut être imposé au courant I_0 et le potentiel enregistré. La réponse ainsi obtenue est fonction de la fréquence du signal d'excitation appliquée au courant (impédance galvanostatique) ou au potentiel (impédance potentiostatique). Le choix de la régulation (en potentiel ou en courant) dépend du système électrochimique et notamment de la forme de sa courbe courant-potentiel (figure II.8).

Si la perturbation en potentiel est de la forme :

$$E(t) = E_0 + \Delta E(t) \text{ avec } \Delta E(t) = |\Delta E(t)| \sin \omega t \quad \text{Eq.II.1}$$

où $\omega = 2\pi f$ est la pulsation en rad/s et f la fréquence en Hz.

La réponse en courant superposée au courant stationnaire I_0 également sinusoïdale, mais déphasée d'un angle ϕ par rapport au potentiel est alors de la forme [16,17] :

$$I(t) = I_0 + \Delta I(t) \text{ avec } \Delta I(t) = |\Delta I(t)| \sin (\omega t + \phi) \quad \text{Eq.II.2}$$

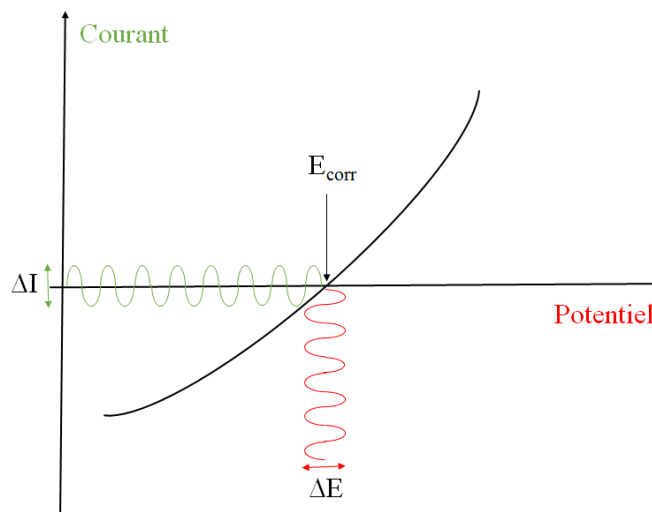


Figure II.8 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire à E_{corr} avec $I_0=0$.

L'impédance électrochimique $Z(\omega)$ du système est une grandeur complexe définie pour chaque pulsation ω par :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = Z_r(\omega) + j Z_j(\omega) = |Z|e^{j\varphi} = |Z|(\cos\varphi + j \sin\varphi) \quad \text{Eq.II.3}$$

où $j^2 = -1$, Z_r est la partie réelle, Z_j la partie imaginaire de l'impédance, $|Z|$ le module et φ la phase. Les amplitudes complexes, $\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$, correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles $\Delta E(t)$ et $\Delta I(t)$.

2.1.4.2. Représentation des données

Les données d'impédance peuvent être tracées en représentation de Nyquist. Celle-ci consiste à tracer l'opposé de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance pour les différentes fréquences étudiées (figure II.9). Pour cette présentation, il est nécessaire d'utiliser un repère orthonormé; à défaut, les diagrammes seront déformés et l'interprétation n'en sera que plus difficile. Cette présentation nous permet de visualiser les différentes boucles ou droites du diagramme, mais peut masquer les résultats à haute fréquence qui nous donnent accès à la valeur de la résistance d'électrolyte. Cette représentation est largement utilisée car une première analyse qualitative des données est relativement facile. Les diagrammes de Nyquist sont le plus souvent la première représentation des résultats qui est utilisée, mais elle doit être complétée par d'autres représentations qui permettent de montrer certaines caractéristiques de l'impédance [11].

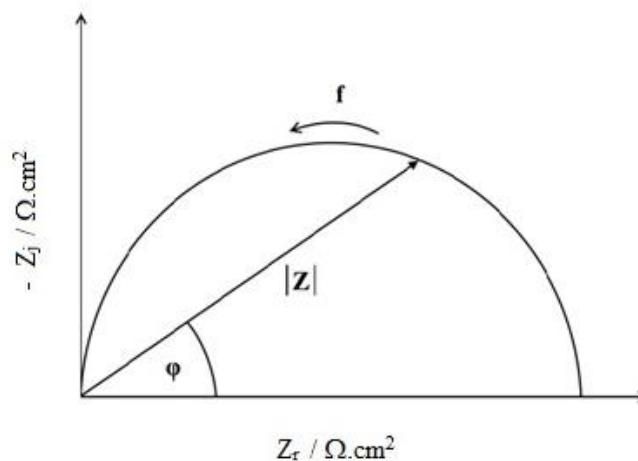


Figure II.9 : Diagramme de Nyquist.

La représentation de Bode (figure II.10) est une autre représentation classique pour des données d'impédance. Dans ce cas, le module de l'impédance $|Z|$ (en coordonnée logarithmique) et le déphasage sont tracés en fonction de la fréquence (en coordonnée logarithmique). Cette représentation permet une visualisation complète du domaine de fréquence [18].

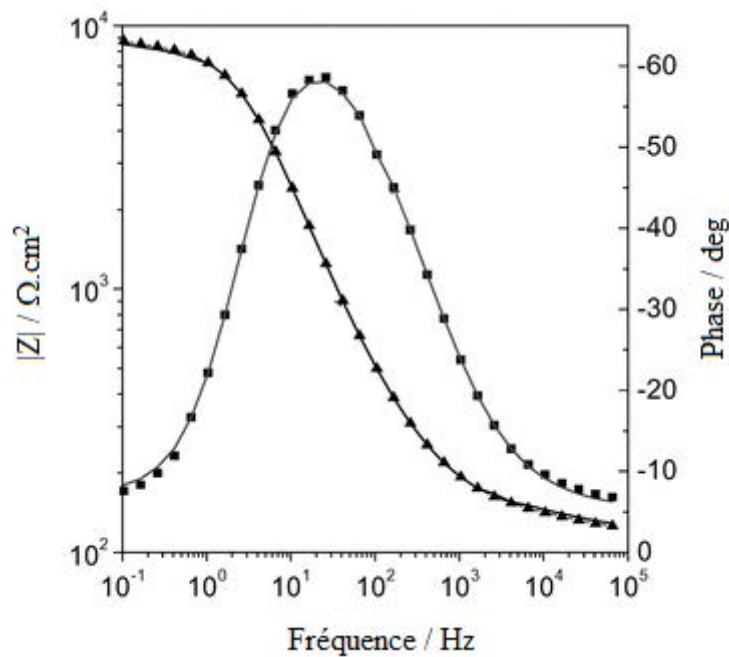


Figure II.10 : Exemple de diagrammes de Bode.

2.1.4.3. Circuits électriques équivalents

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés à l'aide de circuits électriques équivalents. Chacun des composants utilisés, connectés en série ou en parallèle, doivent alors représenter un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés afin d'ajuster les diagrammes d'impédance expérimentaux et d'extraire les valeurs des paramètres.

Les phénomènes physico-chimiques se produisant à l'interface électrode/électrolyte dépendent en partie du potentiel de l'électrode qui reste *a priori* constant en tout point de la

surface. En revanche dans la solution, une variation du potentiel peut être sondée, ce qui conduit au concept de chute ohmique. La chute ohmique est alors classiquement décrite en haute fréquence comme étant la résistance d'électrolyte R_e [19]. L'impédance de la résistance d'électrolyte est :

$$Z_{Re}(\omega) = R_e \quad \text{Eq.II.4}$$

Dans un système métal/électrolyte, la partie métallique est considérée comme un conducteur électronique alors que la partie électrolyte est un conducteur ionique. A cette interface apparaît alors une zone contenant une séparation de charges appelée « double couche » [20]. L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. La réponse de cette double couche génère un courant I_{dc} qui dépend de la fréquence de perturbation. En termes d'impédance, la double couche est représentée par une capacité dite de double couche, notée C_{dc} .

Dans le cas où la cinétique de la réaction est limitée uniquement par le transfert de charge, la contribution faradique au courant mesuré, soit I_f est indépendante de la fréquence et ne joue que sur l'amplitude de la réponse du système. L'impédance faradique Z_f se résume alors à la seule résistance de transfert de charge R_t . Si la cinétique est partiellement ou totalement contrôlée par le transport de matière, une impédance de transport de matière doit être ajoutée en série avec R_t dans l'impédance faradique. Selon l'hypothèse choisie pour décrire la variation de concentrations des espèces électroactives dans la couche de diffusion, l'impédance de transport de matière peut prendre différentes expressions. Par exemple, si la couche de diffusion est considérée comme semi-infinie, cette impédance prend le nom d'impédance de Warburg donnée par [11] :

$$Z_c(\omega) = \frac{(1-j)}{\sqrt{\omega}} \quad \text{Eq.II.5}$$

avec

$$= \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left[\frac{1}{C_{red} \sqrt{D_{red}}} + \frac{1}{C_{ox} \sqrt{D_{ox}}} \right] \quad \text{Eq.II.6}$$

Avec, C_{red} et C_{ox} les concentrations en solution des espèces appartenant au couple redox considéré et D_{red} et D_{ox} leurs coefficients de diffusion respectifs.

La couche de diffusion peut aussi avoir une épaisseur finie. Ceci se produit quand la variation de concentration des espèces électroactives suit le modèle de Nernst. L'impédance de transport de matière porte le nom de diffusion-convection qui est donnée par l'équation suivante [11] :

$$Z_W(\omega) = R_d \frac{\text{th}(\sqrt{j\omega \frac{\sigma_N^2}{D}})}{\sqrt{j\omega \frac{\sigma_N^2}{D}}} \quad \text{Eq.II.7}$$

Dans cette équation, R_d est une résistance de diffusion, et δ_N l'épaisseur de la couche de diffusion selon le modèle de Nernst. D'un point de vue pratique, l'épaisseur de cette couche de diffusion peut être contrôlée en ajustant la vitesse de rotation de l'électrode tournante.

En résumé, la mesure d'impédance peut fournir les valeurs de [21] :

1. La résistance d'électrolyte R_e correspondant à la limite haute fréquence de l'impédance;
2. La résistance de polarisation R_p définie par :

$$R_p = \lim_{\omega \rightarrow 0} Z_f(\omega) \quad \text{Eq.II.8}$$

3. La résistance de transfert de charge R_t définie par :

$$R_t = \lim_{\omega \rightarrow \infty} Z_f(\omega) \quad \text{Eq.II.9}$$

4. La capacité de double couche C_{dc} ayant une valeur de l'ordre de quelques dizaines de $\mu\text{F}/\text{cm}^2$.

2.1.4.4. Comportement CPE

On se trouve fréquemment en présence d'interfaces hétérogènes avec des propriétés électriques distribuées [22,23]. Ainsi la réponse en impédance d'un système électrochimique donne rarement un comportement idéal, et reflète souvent une distribution de réactivité ou de

constantes de temps, qui est communément représentée dans les circuits électriques équivalents par un élément à angle de phase constante (Constant Phase Element – CPE en anglais) [24,25,26]. L'impédance d'un CPE est donnée par :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad \text{Eq II.10}$$

Elle fait apparaître deux paramètres, Q et α , indépendants de la fréquence. Quand $\alpha = 1$, Q a les dimensions d'une capacité, *i.e.* $F \text{ cm}^{-2}$; quand $\alpha \neq 1$, Q est exprimé en $s^\alpha \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ou encore $F \text{ s}^{(\alpha-1)} \text{ cm}^{-2}$ et α est adimensionnel.

Un comportement CPE peut être attribué à une distribution de constantes de temps soit le long de la surface de l'électrode (distribution surfacique ou distribution 2D) qui peut provenir d'hétérogénéités de surface (joints de grains, faces cristallines...) ou de distributions non uniformes de courant et de potentiel induits par la géométrie d'électrode ; soit le long de l'axe normal à la surface d'électrode (distribution normale ou distribution 3D), qui peut être engendrée par une rugosité de surface, une géométrie fractale, une porosité ou une variation de conductivité au sein de couches d'oxydes ou de revêtements organiques [16]. Dans le cas où la distribution de constantes de temps est surfacique, la capacité équivalente associée au CPE peut être exprimée par l'équation de Brug [27] :

$$C_{\text{eff}} = Q^{1/\alpha} (R_e^{-1} + R_t^{-1})^{(\alpha-1)/\alpha} \quad \text{Eq II.11}$$

α et Q les paramètres du CPE, R_e la résistance d'électrolyte et R_t la résistance de transfert de charge. Dans le cas d'une distribution de constantes de temps induite par une distribution de résistivité au sein d'un film, le modèle loi puissance a été proposé par Hirschorn *et al.* [27] afin d'analyser les données d'impédances. Le profil de résistivité est donnée par :

$$\frac{\rho}{\rho_\delta} = \left(\frac{\rho_\delta}{\rho_0} + \left(1 - \frac{\rho_\delta}{\rho_0} \right) \xi^\gamma \right)^{-1} \quad \text{Eq.II.12}$$

où les paramètres ρ_0 et ρ_δ sont les valeurs limites de résistivité aux interfaces, $\xi = x/\delta$ représente la position adimensionnelle et δ est l'épaisseur du film. Dans le cas d'une

distribution loi puissance de résistivité et pour $\omega < (\rho_\delta \varepsilon \varepsilon_0)^{-1}$, une expression analytique peut être trouvée pour l'impédance du film, en supposant une constante diélectrique indépendante de la position :

$$Z_f(\omega) = g \frac{\delta \rho_\delta^{1/\gamma}}{(\rho_0^{-1} + j\omega \varepsilon \varepsilon_0)^{(\gamma-1)/\gamma}} \quad \text{Eq.II.13}$$

La fonction g a été évaluée numériquement et est donnée par :

$$g = 1 + 2,88\gamma^{-2,375} \quad \text{Eq.II.14}$$

Pour $(\rho_0 \varepsilon \varepsilon_0)^{-1} < \omega < (\rho_\delta \varepsilon \varepsilon_0)^{-1}$, l'équation (Eq.II.13) prend la forme de l'équation (Eq.II.10) avec :

$$Q = \frac{(\varepsilon \varepsilon_0)^\alpha}{g \delta \rho_\delta^{1-\alpha}} \quad \text{Eq.II.15}$$

$$\text{et} \quad \alpha = \frac{\gamma-1}{\gamma} \quad \text{Eq.II.16}$$

Ainsi, l'équation (Eq.II.14) permet de relier les paramètres CPE aux propriétés physiques du film.

2.1.5. Instrumentation

Un potentiostat est utilisé afin de faire passer un courant par la contre électrode et l'électrode de travail et de mesurer la différence de potentiel entre les électrodes de travail et de référence. Les mesures électrochimiques sont réalisées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat GAMRY Reference 600, piloté par le logiciel GAMRY Framework qui permet de réaliser plusieurs méthodes d'analyses électrochimiques (figure II.11). Les diagrammes d'impédance électrochimique sont tracés dans un domaine de fréquence compris entre 10^5 Hz et 10^{-2} Hz, avec 7 points par décade et une amplitude de 10 mV (rms). Dans ce travail, l'analyse des données d'impédance a été réalisée à l'aide du logiciel Simad[®] développé du laboratoire LISE.

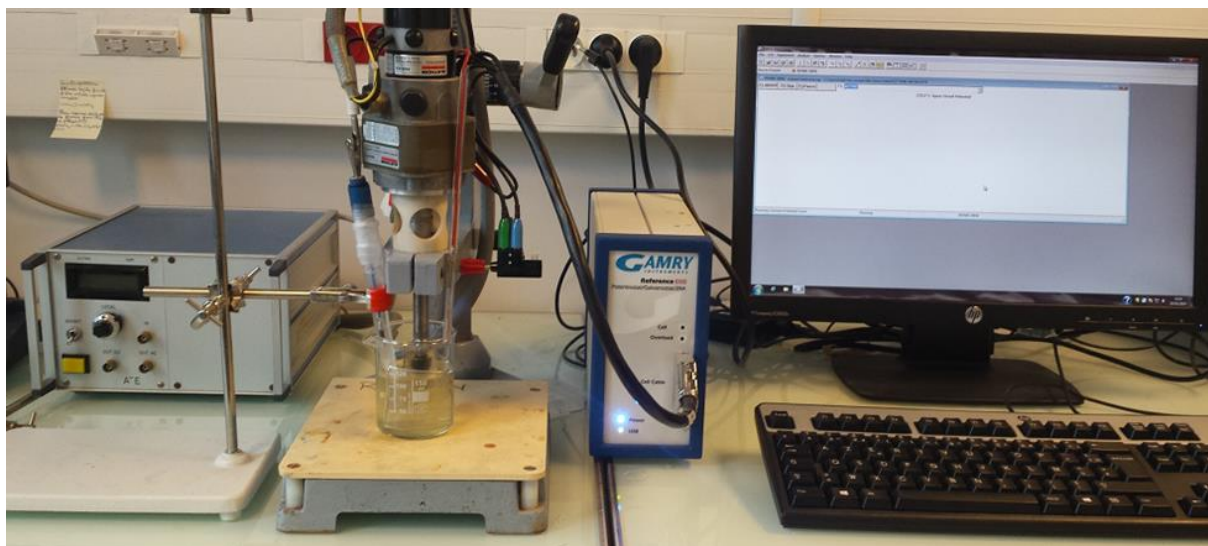


Figure II.11 : Montage expérimental pour les mesures électrochimiques.

2.2. Analyses de surfaces

Lors de ce travail les analyses de surface ont été combinées aux mesures électrochimiques afin de relier un changement de comportement électrochimique de l'acier induit par la composition chimique de l'électrolyte ou par le bioadjuvant à un éventuel changement de composition chimique et/ou d'épaisseur des couches de surfaces.

2.2.1. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X apporte des renseignements sur la nature, la composition chimique et l'épaisseur des films formés à la surface de l'échantillon.

C'est une analyse qui peut être appliquée aux minéraux, aux métaux, aux polymères ainsi qu'aux biofilms [28,29]. Malgré l'inconvénient d'être une technique *ex situ* et sous vide, elle est souvent utilisée de façon complémentaire aux techniques électrochimiques. Elle permet de déterminer les éléments chimiques présents en surface (exception faite des éléments H et He), les états chimiques sous lesquels ces éléments sont présents, ainsi que des données quantitatives des espèces présentes à la surface de l'échantillon. Il est ainsi possible d'accéder aux proportions des éléments présents *i.e.* aux pourcentages atomiques mais aussi aux épaisseurs des couches de surface. Afin de s'affranchir de la couche de sel séché en surface et

provenant de l'électrolyte, l'échantillon est généralement rincé à l'eau distillée ou déionisée puis séché à l'argon avant d'être transféré dans le spectromètre [30,31,32].

2.2.1.1. Principe

Le principe de la technique XPS est basé sur l'analyse des électrons qui sont éjectés de l'échantillon lorsque celui-ci est bombardé par un faisceau de rayons X (effet photoélectrique). Les électrons émis sont recueillis par un analyseur qui les trie en fonction de leur énergie cinétique E_c (figure II.12). Des spectres sont alors obtenus donnant l'intensité du signal en fonction de l'énergie cinétique. Pour une identification plus aisée des pics, l'axe des abscisses est converti en énergie de liaison (Eq.II.17). L'énergie de liaison E_l est calculée par un bilan énergétique en supposant que l'énergie de l'électron est égale à l'énergie de son orbitale atomique (approximation de Koopmans). L'énergie de liaison est spécifique de chaque élément et de son environnement chimique.

$$E_c = h\nu - E_l - \varphi_s \quad \text{Eq.II.17}$$

Dans cette expression $h\nu$ est l'énergie du rayonnement incident et φ est l'énergie nécessaire pour permettre à l'électron de s'échapper. Cette énergie minimale φ_0 est appelée travail de sortie ou travail d'extraction du métal.

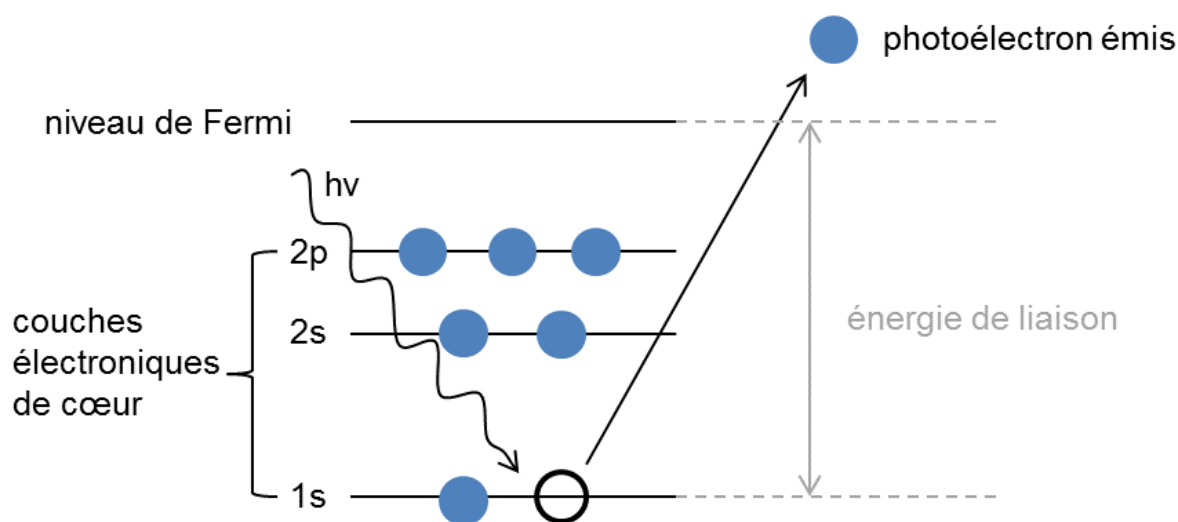


Figure II.12 : Effet photoélectrique, principe de relaxation.

L'analyse XPS est similaire à la spectroscopie électronique Auger (AES) du fait que c'est l'énergie cinétique du photoélectron émis à partir de la surface de l'échantillon qui est analysée. L'échantillon est souvent irradié par un faisceau de rayons X monochromatique, généralement Mg K $_{\alpha}$ (1253,6 eV) ou Al K $_{\alpha}$ (1486,6 eV).

2.2.1.2. Appareillage

Le spectromètre du laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces ayant servi pour la caractérisation des échantillons est un spectromètre ESCALAB 250 de Thermo Electron Corporation. Il est constitué de 3 chambres, pompées en permanence afin de maintenir une pression résiduelle la plus basse possible, reliées de proche en proche par des vannes tiroirs.

- le sas d'introduction rapide sert à conditionner l'échantillon de la pression atmosphérique lors de l'introduction, à un vide secondaire en vue du transfert dans la chambre suivante ;
- la chambre de préparation, dans laquelle le vide est de l'ordre de 10^{-6} Pa. Outre le transfert, il est possible de réaliser différents traitements tels que décapage ou chauffage de l'échantillon dans cette chambre. Nous n'avons pas utilisé de tels traitements dans le cadre de cette étude ;
- la chambre d'analyse dans laquelle s'effectue l'analyse de l'échantillon sous un vide résiduel de 10^{-8} Pa. C'est dans cette chambre que se trouve la source de rayons X AlK $_{\alpha}$ monochromatique et focalisée, utilisée pour nos mesures ;

L'analyseur du spectromètre est une pièce maîtresse dans la mesure : les photoélectrons émis par l'échantillon sont collectés et focalisés par une série de lentilles électrostatiques vers l'entrée de l'analyseur du spectromètre. L'analyseur permet de les séparer en fonction de leur énergie cinétique. L'analyseur de ce spectromètre est un analyseur de type hémisphérique. Il est constitué de deux hémisphères aux bornes desquels règne une différence de potentiel. Il existe une relation de proportionnalité entre l'énergie cinétique des électrons, que l'on veut déterminer, et cette différence de potentiel. Dans le mode *constant analyser energy* (CAE), le potentiel de l'analyseur est maintenu constant et l'utilisateur peut définir un potentiel appelé retardateur, à l'entrée de l'analyseur. L'utilisateur choisit ainsi l'énergie à laquelle les électrons sont accélérés ou retardés et qui est l'énergie que les électrons possèdent

quand ils entrent dans l'analyseur (énergie de passage). L'énergie de passage est directement reliée à la résolution des spectres et joue sur la transmission de l'analyseur. Le choix d'une énergie de passage plus faible (par exemple 20 eV) conduit à une meilleure résolution (en énergie) qu'une énergie de passage plus élevée (par exemple 100 eV) cette dernière fournira cependant une transmission plus élevée (meilleur taux de comptage).

Après le passage dans l'analyseur, en mode spectroscopie, le courant électronique est détecté et amplifié par six multiplicateurs d'électrons (gain de l'ordre de 10^8). Ce courant est exprimé en coups par seconde (CPS). Ainsi, on comprend qu'expérimentalement, un spectre de photoélectrons est l'enregistrement de l'intensité d'un courant électronique en fonction d'un potentiel, directement traduit en énergie de liaison. Les photoélectrons ont été collectés avec un angle d'émergence de 90° (angle entre l'analyseur et la surface). L'analyse est pilotée par ordinateur à l'aide du logiciel Advantage. Pour chaque analyse, un spectre général a été enregistré sur un domaine d'énergies de liaison comprises entre 0 et 1100 eV (énergie de passage de 100 eV, pas d'acquisition de 1 eV), afin d'identifier, grâce à des signaux intenses mais peu résolus en énergie, les éléments présents en surface (analyse qualitative). Des spectres à haute résolution (énergie de passage de 20 eV) ont ensuite été enregistrés sur des régions plus restreintes en énergie de liaison, correspondant aux niveaux de cœur des éléments d'intérêt.

2.2.1.3. Traitement de données

Tout d'abord il faut procéder à la détermination du fond continu. On utilise ici la méthode de Shirley, la plus couramment utilisée, qui propose un fond continu non linéaire en forme de S. Cette méthode suppose que le fond, en tout point du spectre, est uniquement dû aux électrons d'énergie cinétique plus élevée ayant subi des chocs inélastiques (et donc ayant perdu de l'énergie cinétique). Ainsi, le fond, en un point du spectre, est proportionnel à l'aire sous les pics de l'ensemble des photoélectrons situés aux énergies cinétiques supérieures à ce point.

L'étape suivante consiste à décomposer le spectre expérimental en somme de contributions correspondant chacune à un état chimique de l'élément considéré. Pour ce faire, plusieurs paramètres sont ajustables, à savoir la position du pic en énergie de liaison, sa hauteur, sa largeur à mi-hauteur (FWHM), sa forme (gaussienne G, lorentzienne L, et le rapport L/G

variable), ainsi que sa fonction d'asymétrie. Une fois que la décomposition en contributions élémentaires est faite, le logiciel calcule l'intensité de pointe en intégrant la zone sous le pic et le spectre peut être exploité quantitativement. L'intensité de chaque pic est proportionnelle à l'aire contenue sous le pic et est reliée à la quantité d'éléments émetteurs en surface. L'intensité des photoélectrons I_N^M émis par un élément N dans une matrice M dépend de paramètres spécifiques au spectromètre et à l'échantillon. Elle est décrite par l'équation suivante :

$$I_N^M = kT(E_c) \int_0^\infty D_N^M(z) \exp\left(\frac{-z}{\lambda_N^M \sin \theta}\right) dz \quad \text{Eq.II.18}$$

avec:

k : constante caractéristique du spectromètre qui inclut le flux de photons, l'aire analysée de l'échantillon et le rendement du détecteur,

θ : angle entre la surface de l'échantillon et la direction dans laquelle les photoélectrons sont analysés (angle d'émergence ; ici 90°),

$T(E_c)$: facteur de transmission de l'analyseur (ce paramètre dépend de l'énergie cinétique de l'élément analysé)

σ_N : section efficace de photoionisation pour l'élément N et un niveau de cœur donné,

z : profondeur analysée du matériau,

$D_N^M(z)$: densité de l'élément N dans la matrice M considérée à la profondeur z , (cela peut aussi être noté par la lettre N)

λ_N^M : libre parcours moyen inélastique des électrons de l'élément N dans la matrice M.

Si le matériau est homogène et d'épaisseur infinie (par rapport au libre parcours moyen inélastique des électrons), $D_N^M(z)$ est alors constant sur toute l'épaisseur et l'équation II.18 s'écrit :

$$I_N^{M,\infty} = kT(E_c) \sigma_N D_N^M \int_0^\infty \exp\left(\frac{-z}{\lambda_N^M \sin \theta}\right) dz \quad \text{Eq.II.19}$$

soit après intégration :

$$I_N^{M,\infty} = kT(E_c) \sigma_N D_N^M \lambda_N^M \sin \theta \quad \text{Eq.II.20}$$

Si le matériau est une couche d'épaisseur d (de l'ordre de quelques nanomètres) déposée sur un substrat homogène. L'équation s'écrit alors :

$$I_N^{M,d} = kT(E_c) \cdot D_N^M \lambda_N^M \sin \theta \left[1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_N^M \sin \theta}\right) \right] \quad \text{Eq.II.21}$$

L'intensité peut être atténuée par une couche de surface, par exemple une couche d'oxydes ou une couche de protéine. Si l'on considère cette couche comme homogène, alors l'atténuation de l'intensité de l'élément N émise par le matériau sous-jacent, par un film F d'épaisseur d s'écrit sous la forme :

$$I_N^M = kT(E_c) \cdot D_N^M \lambda_N^M \exp\left(\frac{-d}{\lambda_N^F \sin \theta}\right) \cdot \sin \theta \quad \text{Eq.II.22}$$

2.2.2. Mesures de réflectivité de surface

2.2.2.1. Principe

Le principe de la méthode est basé sur la détermination des variations de réflectivité de surface simplement à partir de la mesure de l'intensité lumineuse réfléchie par la surface éclairée. La réflectivité de la lumière, R , est définie comme le rapport de l'intensité du faisceau réfléchi, I_{refl} , et de l'intensité du faisceau incident, I_{inc}

$$R = \frac{I_{refl}}{I_{inc}} \quad \text{Eq.II.23}$$

Dans le cas d'une incidence normale, la réflectivité de la lumière, R , d'une onde électromagnétique se propageant dans un milieu A (caractérisé par son indice réel n_A) réfléchi par un substrat (caractérisé par son index de réflectivité complexe : $\tilde{r}_S = n_S + i K_S$) est le carré du module du coefficient de réflexion, Son expression est donnée par l'équation 24 :

$$R = |\tilde{r}_{AS}|^2 = \left| \frac{n_A - \tilde{n}_S}{n_A + \tilde{n}_S} \right|^2 \quad \text{Eq.II.24}$$

Lorsque la lumière passe à travers un film mince (avec un indice de réfraction n_F , et une épaisseur d) se trouvant entre le substrat et le milieu, comme un film d'oxydes par exemple qui se forme à la surface de l'acier immergé, l'expression de la réflectivité de la lumière devient alors :

$$R = \left| \frac{\tilde{r}_{AF} + \tilde{r}_{FS} e^{2i\frac{2\pi}{\lambda}n_F d}}{1 + \tilde{r}_{AF}\tilde{r}_{FS} e^{2i\frac{2\pi}{\lambda}n_F d}} \right|^2 \quad \text{Eq.II.25}$$

avec λ la longueur d'onde du rayon incident, \tilde{r}_{AF} et \tilde{r}_{FS} les coefficients moyens de réflexion complexes du milieu A / film mince et film mince / interface du substrat, respectivement.

D'un point de vue expérimental, en supposant que l'intensité de la lumière incidente reste constante au cours de l'expérience, on peut mesurer l'évolution de l'intensité lumineuse du faisceau réfléchi à différents temps t par rapport à l'intensité du faisceau réfléchi enregistrée à $t = 0$, qui est reliée à la variation relative de réflectivité $\frac{\Delta R}{R}$ selon [33] :

$$\frac{I_{refl}(t)}{I_{refl}(0)} = 1 + \frac{\Delta R}{R} \quad \text{Eq.II.26}$$

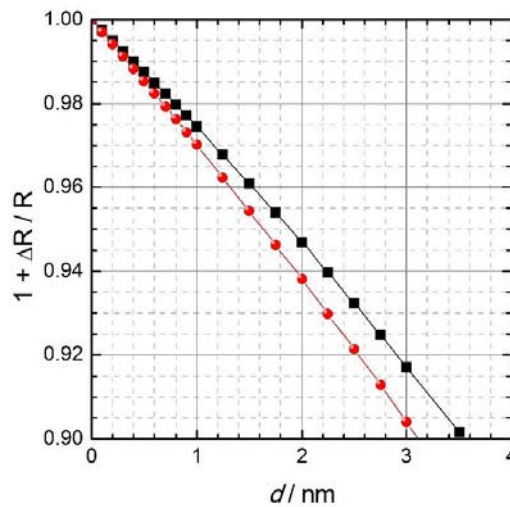


Figure II.13 : Calcul de la réflectivité en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxydes (Eq II.26) pour les systèmes acier / oxydes de fer / air (courbe noire) et acier / oxydes de fer / eau (courbe rouge) avec $\lambda = 490 \text{ nm}$, $n_s^{fer} = 2,72$, $K_s^{fer} = 2,86$, $n_{oxyde\ de\ fer} = 2,92$, $n_{air} = 1$, $n_{eau} = 1,33$.

La figure II.13 illustre la variation relative de la réflectivité calculée à partir de l'équation II.26 qui peut être mesurée dans le cas des systèmes complexes acier / oxydes de fer / air et du système acier / oxydes de fer / eau. Pour effectuer ces calculs, nous avons supposé que la couche formée à la surface de l'acier est un oxydes de fer pur, en accord avec les analyses XPS de la couche d'oxydes formée sur l'acier C15 (cf. § chapitre 3).

Le domaine accessible représenté sur cette figure (entre 3 et 4 nm pour une variation relative de réflectivité de 10%) est compatible avec les variations d'épaisseur de couches passives formées à la surface des aciers dans une solution NaOH [34]. En outre, le rapport l'épaisseur varie linéairement avec la réflectivité relative sur ce domaine et une variation de 1% de la réflectivité correspond à une variation de l'ordre de 0,35 nm pour l'épaisseur, ce qui indique la possibilité de suivre in situ et en temps réel la formation (ou la dissolution) du film passif.

2.2.2.2. Appareillage

Comme présenté précédemment, la technique de réflectivité permet de suivre en temps réel l'évolution de la surface au cours du temps d'immersion ou simultanément à l'application d'un potentiel [33]. La réflectivité de surface d'une électrode d'acier doux a été suivie *in situ* en utilisant un montage développé à l'ITODYS par l'équipe de Frédéric Kanoufi et présenté sur la figure II.14.

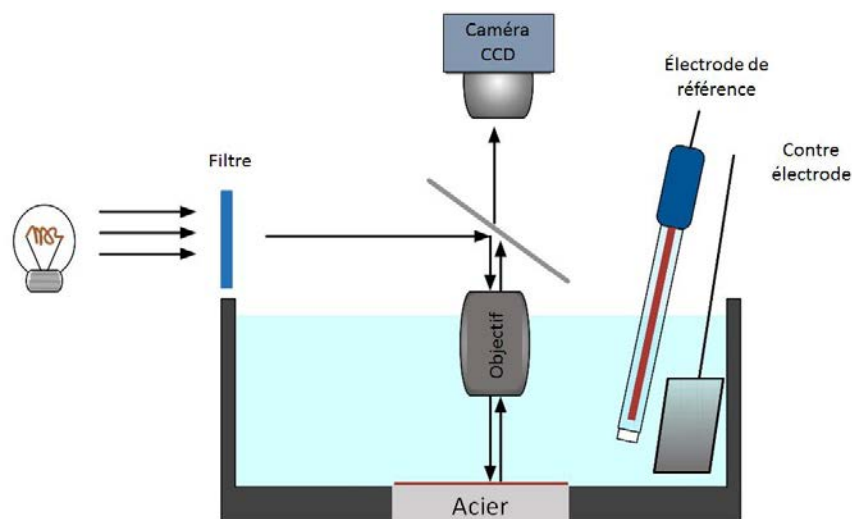


Figure II.14 : Représentation schématique du montage expérimental permettant de coupler les mesures de réflectivité de la lumière et les mesures électrochimiques.

Le montage est composé d'un microscope standard (Olympus UPlanFL), équipé d'un objectif (Olympus) qui peut être immergé dans la solution et une caméra CCD (charge-coupled device, Dalsa 1M30). La source de lumière est une lampe halogène, dont la lumière est filtrée afin de ne laisser passer que la lumière bleue de longueur d'onde $\lambda = 490 \text{ nm}$ (largeur de bande spectrale égale à 20 nm). Le substrat est donc illuminé par le haut par un faisceau de lumière dirigée via l'objectif du microscope. La lumière réfléchi est recueillie par le même objectif et envoyée à la caméra CCD, ce qui permet d'obtenir l'image en temps réel du flux lumineux réfléchi par la surface analysée. Une telle configuration permet d'avoir une imagerie 3D spatio-temporelle avec une résolution inférieure au micromètre (résolution optique) et une sensibilité sub-nanométrique sur l'épaisseur du film passif formé sur l'électrode métallique. Avant une série d'expériences, la planéité du domaine d'analyse de l'échantillon est contrôlée en utilisant un objectif de Mirau pour minimiser l'interférence des franges de diffraction [33].

3. Procédures et dispositifs expérimentaux

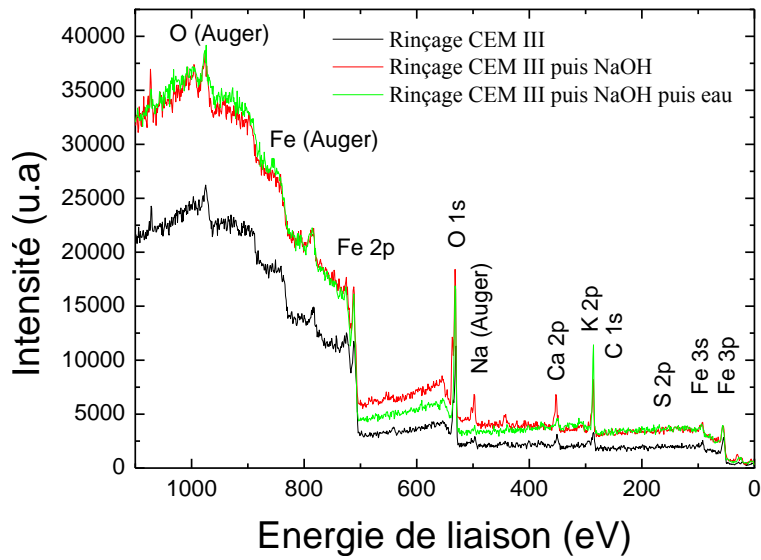
Dans cette partie nous présentons les différentes procédures mises en place en début de cette étude afin d'optimiser les méthodologies de travail, pour les mesures électrochimiques ainsi que pour les analyses de surface.

3.1. Mesures électrochimiques

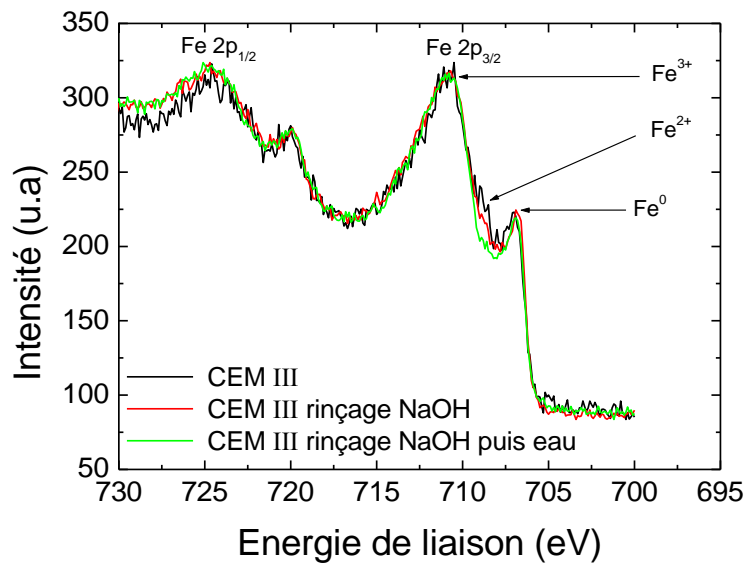
Les premières mesures électrochimiques ont été réalisées après 18 h d'immersion (une nuit) de l'acier C15 à E_{corr} dans la solution NaOH 0,1 M, par ailleurs, différentes vitesses de balayage ont été testées pour le tracé des courbes de polarisation anodiques. L'exploitation de ces résultats nous a conduit à travailler en conditions stationnaires. En effet, il a été montré qu'un état quasi-stationnaire est atteint après une soixantaine d'heures d'immersion à E_{corr} . Par conséquent, tous les résultats présentés dans ce manuscrit ont été obtenus systématiquement après 60 h d'immersion. La faible influence de la vitesse de rotation sur le tracé des courbes stationnaires anodiques nous a amenés à travailler en conditions statiques. Néanmoins, une vitesse de rotation égale à 150 tr/min a été utilisée pour le tracé des courbes stationnaires cathodiques ; en effet, il est important de contrôler l'hydrodynamique du système, la réaction de réduction de l'oxygène dissous étant un processus limité par le transport de matière.

3.2. Analyses de surface

Les différentes analyses de surface par XPS ont été faites après 60 h d'immersion à E_{corr} dans la solution d'étude. Généralement, avant son introduction dans le spectromètre, l'échantillon est rincé à l'eau distillée puis séché à l'argon. Dans notre cas, les solutions d'étude ont un pH élevé et égal à 13. Le fait de rincer la surface avec de l'eau distillée (pH d'environ 6) risquerait de modifier la composition voire l'épaisseur de la couche d'oxydes formée à la surface de l'électrode au cours des 60 h d'immersion et, par conséquent, fausser l'exploitation des résultats. C'est la raison pour laquelle, une étude préliminaire a été réalisée avec une électrode d'acier immergée dans la solution CEM III. Cet échantillon a été analysé par XPS une première fois, après rinçage avec la solution CEM III, puis sorti de l'analyseur, rincé une deuxième fois avec la solution de référence NaOH et analysé, et finalement, rincé une dernière fois à l'eau déionisée et analysé. Dans un premier temps, l'enregistrement du spectre général (figure II.15(a)), balayant l'ensemble des énergies de liaison entre 0 et 1200 eV, permet d'identifier les différents éléments présents sur la surface de l'électrode. Dans notre cas, ce spectre indique la présence de fer (élément majoritaire composant l'acier doux), de sodium, de calcium, de potassium et de traces de soufre (anions provenant de la solution d'étude), ainsi que d'oxygène (oxyde, eau adsorbée...) et de carbone.



(a)



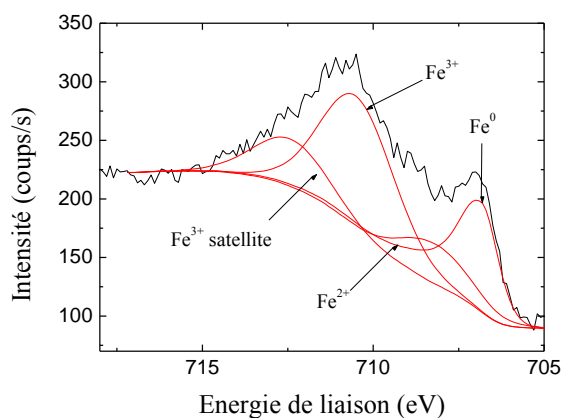
(b)

Figure II.15 : Spectres XPS (a) généraux et (b) du niveau de cœur Fe 2p de l'acier C15 après 60 h d'immersion à E_{corr} en solution synthétique CEM III pour différents modes de rinçage.

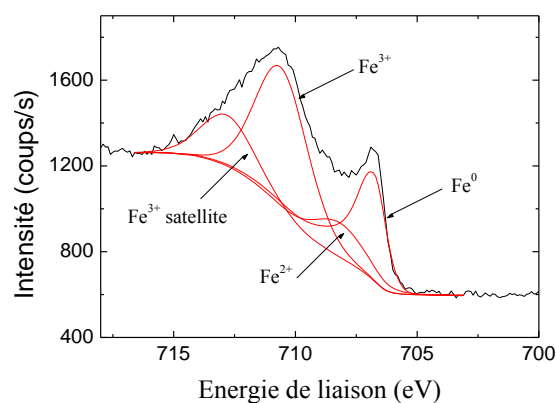
Le spectre du niveau de cœur Fe 2p_{3/2} met en évidence trois contributions (figure II.15 (b)). Le premier pic, centré à une énergie de liaison de 706,5 eV, est caractéristique du fer à l'état métallique (Fe⁰). La deuxième contribution détectée à 709 eV est caractéristique de la

présence de fer au degré d'oxydation +II. Enfin, le troisième pic à 710,2 eV correspond au pic principal du fer au degré d'oxydation +III (Fe^{3+} dans Fe_2O_3 et/ou FeOOH).

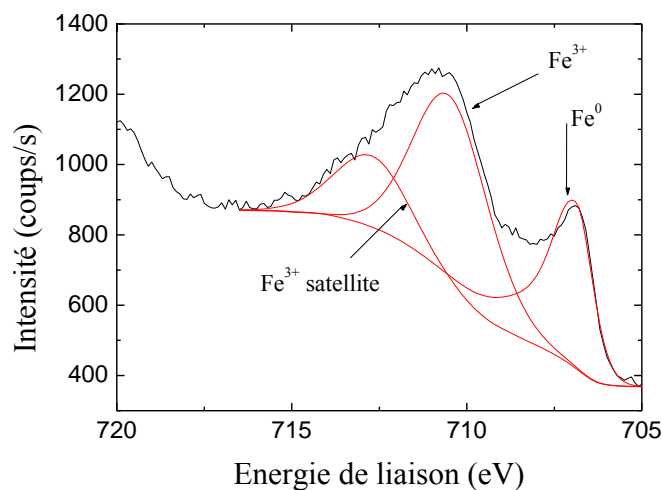
La décomposition du spectre du niveau de cœur Fe $2p_{3/2}$ en contribution élémentaires présentées figure II.16 nous permet de calculer le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ pour les différents spectres comme présenté tableau II.5.



(a)



(b)



(c)

Figure II.16: Spectres XPS du niveau de cœur Fe 2p de l'acier C15 après 60 h d'immersion à E_{corr} en solution synthétique CEM III pour différents modes de rinçage (a) CEM III, (b) NaOH et (d) eau. Trait noir : spectres expérimentaux; trait rouge : décomposition.

Rinçage	Epaisseur	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$
CEM III	2,3	4,5
NaOH	2,3	5,6
NaOH puis eau	2,0	-

Tableau II.5 : Epaisseur et composition de la couche d'oxydes formée à la surface de l'acier C15 après 60 h d'immersion à E_{corr} en solution synthétique CEM III pour différents modes de rinçage.

L'épaisseur de la couche d'oxydes reste constante même avec des rinçages répétitifs et avec différentes solution. Par contre, le rapport $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ augmente en fonction du nombre de rinçage traduisant ainsi une modification de la composition de la couche d'oxydes pouvant induire la modification de la réponse électrochimique du système et fausser ainsi l'exploitation des résultats.

La présence des sels composant la CPS à la surface de l'acier, pourrait *a priori* compliquer l'interprétation des résultats. Par conséquent, il a été décidé de rincer systématiquement la surface de l'électrode avec la solution NaOH 0,1 M.

Références

1. Blanco, G.; Bautista, A.; Takenouti, H., EIS study of passivation of austenitic and duplex stainless steels reinforcements in simulated pore solutions. *Cement & Concrete Composites* **2006**, 28 (3), 212-219.
2. Monticelli, C.; Frignani, A.; Trabanelli, G., Study on corrosion inhibitors for concrete application. *Cement and Concrete Research* **2000**, 30, 635-642.
3. Saremi, M.; Mahallati, E., A study on chloride-induced depassivation of mild steel in simulated concrete pore solution. *Cement and Concrete Research* **2002**, 32 (12), 1915-1921.
4. Ghods, P.; Isgor, O. B.; McRae, G.; Miller, T., The effect of concrete pore solution composition on the quality of passive oxide films on black steel reinforcement. *Cement & Concrete Composites* **2009**, 31 (1), 2-11.
5. Rothstein, D.; Thomas, J. J.; Christensen, B. J.; Jennings, H. A., Solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pore solutions as a function of hydration time. *Cement and Concrete Research* **2002**, 32 (10), 1663-1671.
6. Meylheuc, T.; van Oss, C. J.; Bellon-Fontaine, M. N., Adsorption of biosurfactant on solid surfaces and consequences regarding the bioadhesion of *Listeria monocytogenes* LO28. *Journal of Applied Microbiology* **2001**, 91 (5), 822-832.
7. Hiemenz, P. C.; Lagowski, J. J., Principles of Colloid and Surface Chemistry. Dekker, M., Ed. New York, 1977; p 209.
8. Meylheuc, T.; Methivier, C.; Renault, M.; Herry, J.-M.; Pradier, C.-M.; Bellon-Fontaine, M. N., Adsorption on stainless steel surfaces of biosurfactants produced by gram-negative and gram-positive bacteria: Consequence on the bioadhesive behavior of *Listeria monocytogenes*. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces* **2006**, 52 (2), 128-137.
9. Wenger, F. Etude de la corrosion de l'acier doux dans le béton, par des méthodes électrochimiques. Application au contrôle des ouvrages de génie civil », Thèse d'état. Université Paris-Sud, 1986.
10. Orazem, M. E.; Tribollet, B., *Electrochemical impedance spectroscopy*. John Wiley & sons, Inc., Hoboken, New Jersey.: 2008.
11. Gabrielli, C. *Use and applications of electrochemical impedance techniques: technical report.*; Schulmberger Technologies: 1990; p 102.
12. Keddami, M.; Mattos, O. R.; Takenouti, H. Contribution à l'étude du mécanisme de la dissolution anodique par analyse de l'impédance faradique. Thèse de doctorat d'état, Faculté de Sciences, Paris. 1968.
13. Gabrielli, C. Régulation et Analyse des systèmes à états stationnaires multiples. Application à l'identification des processus de passivation électrochimique du fer », Thèse d'état, Université Paris VI. 1973.
14. John, D. G.; Searson, P. C.; Dawson, J. L., *Use of AC impedance Technique in studies on steel in concrete in immersed conditions*. *British Corrosion Journal* **1981**, 16 (2), 102-106.
15. Lasia, A., *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its applications*. 1999; Vol. 32.
16. Mark E, O.; Bernard, T., *Electrochemical impedance spectroscopy*. John Wiley & sons, Inc., Hoboken, New Jersey.: 2008.
17. Frateur, I. Incidence de la corrosion des matériaux ferreux sur la demande en chlore libre en réseaux de distribution d'eau potable. thèse de doctorat. 1997.
18. Landolt, D., *Traité des matériaux*. Pressesakel Polytechniques et Universitaires Romandes: 1997; Vol. 12.

19. Newman, J., Frequency dispersion in capacity measurements at a disk electrode. *Journal of the electrochemical society* **1970**, *117*, 198-203.
20. Amokrane, S.; Badiali, J. P., Modern aspects of electrochemistry, chapitre Analysis of the capacitance of the metal–solution interface. *Plenum press* **1992**, *22*, 1-91.
21. Frateur, I. Incidence de la corrosion des matériaux ferreux sur la demande en chlore libre en réseaux de distribution d'eau potable. thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie, Paris 6., 1997.
22. Lukacs, Z., Evaluation of model and dispersion parameters and their effects on the formation of constant-phase elements in equivalent circuits. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *464* (1), 68-75.
23. Lukacs, Z., The numerical evaluation of the distortion of EIS data due to the distribution of parameters. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, *432* (1-2), 79-83.
24. Macdonald, J. R., *Impedance spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*. John Wiley & Sons: New York, 1987.
25. Lasia, A., in modern Aspect of Electrochemistry. In *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, R.E. White, B. E. C., and J.O. Bockris, editors, Ed. New York, 1999; Vol. 32, pp 143-248.
26. Brug, G. J.; Vandeneeden, A. L. G.; Sluytersrehabach, M.; Sluyters, J. H., The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1984**, *176* (1-2), 275-295.
27. Hirschorn, B.; Orazem, M. E.; Tribollet, B.; Vivier, V.; Frateur, I.; Musiani, M., Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. *Electrochimica Acta* **2010**, *55* (21), 6218-6227.
28. Wikiel, A. J. Role of extracellular polymeric substances on biocorrosion initiation or inhibition, thèse de doctorat. 2013.
29. Genet, M.; Dupont-Gillain, C. C.; Rouxhet, P., XPS analysis of biosystems and biomaterials. *Medical Applications of Colloids* **2008**, 177-307.
30. Asami, K.; Hashimoto, K., An X-ray photo-electron spectroscopic study of surface treatments of stainless steels. *corrosion science* **1979**, *19* (12), 1007-1017.
31. Ithurbide, A.; Frateur, I.; Galtayries, A.; Marcus, P., XPS and flow-cell EQCM study of albumin adsorption on passivated chromium surfaces: Influence of potential and pH. *Electrochimica Acta* **2007**, *53* (3), 1336-1345.
32. Jung, R.-H.; Tsuchiya, H.; Fujimoto, S., XPS characterization of passive films formed on Type 304 stainless steel in humid atmosphere. *Corrosion Science* **2012**, *58*, 62-68.
33. Munteanu, S.; Roger, J. P.; Fedala, Y.; Amiot, F.; Combellas, C.; Tessier, G.; Kanoufi, F., Mapping fluxes of radicals from the combination of electrochemical activation and optical microscopy. *Faraday Discussions* **2013**, *164*, 241-258.
34. Abd El Haleem, S. M.; Abd El Aal, E. E.; Abd El Wanees, S.; Diab, A., Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel: I. The early stage of passive film formation in Ca(OH)₂ solutions. *Corrosion Science* **2010**, *52* (12), 3875-3882.

CHAPITRE III

Etude de la passivation de l'acier doux C15 en milieu alcalin

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord, étudié le comportement électrochimique de l'acier doux C15 dans une solution de référence NaOH 0,1 M afin de s'affranchir de l'influence des différents éléments entrant dans la composition de la solution interstitielle des bétons, comme présenté au chapitre I. Pour ce faire, des mesures électrochimiques (suivi de E_{corr} en fonction du temps d'immersion, courbes de polarisation anodiques et cathodiques, spectroscopie d'impédance électrochimique) ont été combinées à des analyses de surface par XPS et par réflectométrie.

1. Solution de référence NaOH 0,1M

1.1. Etude préliminaire

1.1.1. Suivi de E_{corr} en fonction du temps d'immersion

Le potentiel libre ou potentiel de corrosion a été suivi pendant les premières 18 h d'immersion dans la solution de référence NaOH 0,1 M afin d'évaluer la stationnarité du système électrochimique (figure III.1).

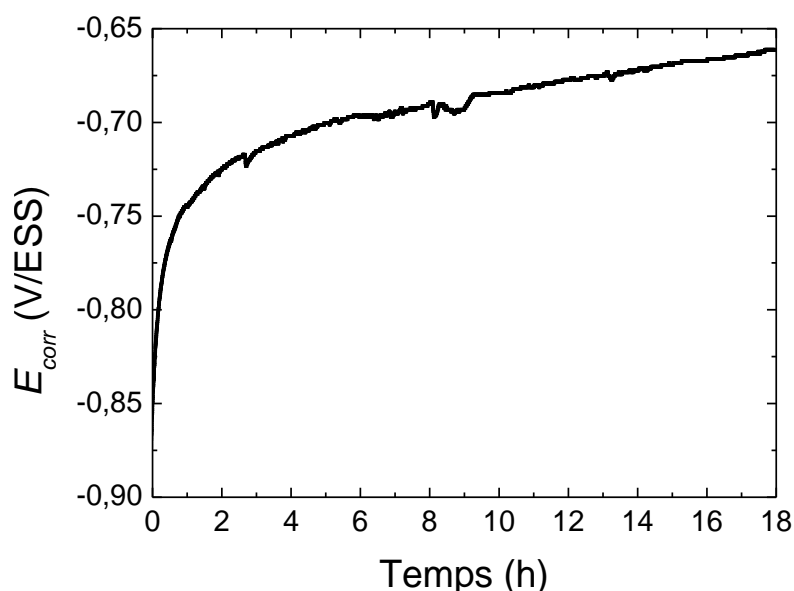


Figure III.1 : Evolution du potentiel de corrosion E_{corr} de l'acier C15 en fonction du temps d'immersion en solution NaOH 0,1 M.

Pendant les premières heures d'immersion, E_{corr} augmente considérablement avec le temps et n'a pas atteint de valeur stationnaire au bout de 18 h. Il varie ainsi de -0,87 à -0,67 V/ESS entre 0 et 18 h d'immersion. Cette augmentation reflète la formation d'une couche d'oxydes protectrice sur la surface de l'acier qui continue d'évoluer après 18 h [1]. Selon Abd El Haleem *et al.* [2], la valeur du potentiel de corrosion d'un acier doux devient de plus en plus noble (valeur de plus en plus anodique) reflétant ainsi l'évolution en épaisseur et composition de la couche passive formée à la surface au cours du temps d'immersion.

1.1.2. Influence de la vitesse de rotation sur les courbes de polarisation

La figure III.2 montre les courbes anodiques tracées à 0 et à 150 tr/min après 18h d'immersion à E_{corr} dans la solution NaOH 0,1 M.

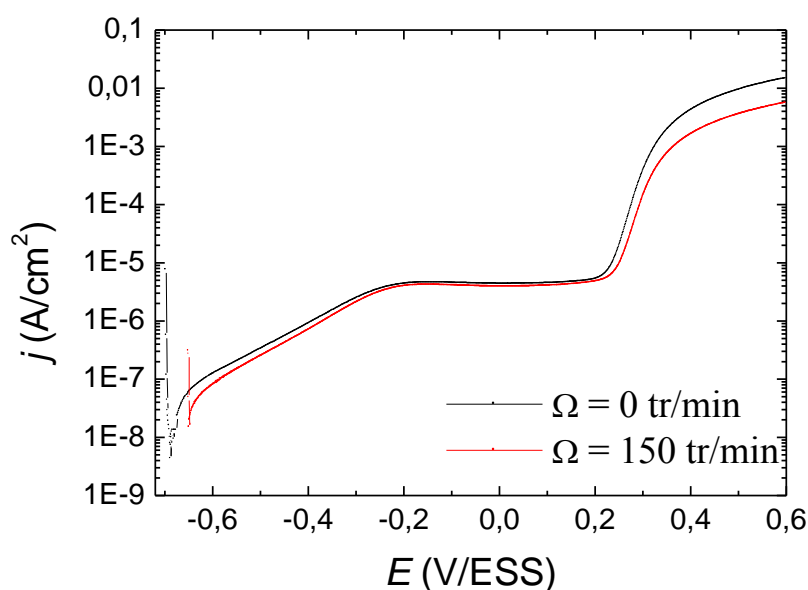


Figure III.2 : Courbes de polarisation anodiques de l'acier C15 en solution NaOH 0,1 M, tracées après 18 h d'immersion au potentiel de corrosion (E_{corr}) à deux vitesses de rotation de l'EDT. Vitesse de balayage $v = 0,5$ mV/s.

Notons que E_{corr} n'est pas reproductible d'une expérience à l'autre (il peut varier d'une centaine de mV), ce qui explique l'écart de E_{corr} entre les deux courbes présentées Figure III.2. Cependant, les deux courbes anodiques ont la même allure et sont similaires. Elles présentent un palier passif qui s'étend sur plusieurs centaines de mV, correspondant à une densité de courant de $4 \mu\text{A cm}^{-2}$. Le palier passif est suivi d'une augmentation de courant

illustrant le domaine transpassif. Entre E_{corr} et le potentiel de début de palier, une variation linéaire du courant peut être observée sur plusieurs centaines de mV, mettant en évidence un comportement de type Tafel (réaction anodique totalement limitée par le transfert de charge. Nous observons que la vitesse de rotation n'a que très peu d'influence sur les courbes anodiques, en particulier au voisinage du potentiel de corrosion où la réaction cathodique (réduction de l'oxygène dissous) peut encore avoir une composante non négligeable. En conséquence, les courbes anodiques présentées dans la suite de ce travail ont été tracées en conditions statiques ($\Omega = 0$ tr/min).

En ce qui concerne le domaine cathodique, le processus de réduction de l'oxygène dissous pouvant être partiellement ou totalement contrôlé par le transport de matière, la vitesse de rotation de l'EDT a une influence sur les courbes de polarisation. La figure III.3 présente deux courbes cathodiques tracées à 0 et 150 tr/min, avec une vitesse de balayage de 0,5 mV/s.

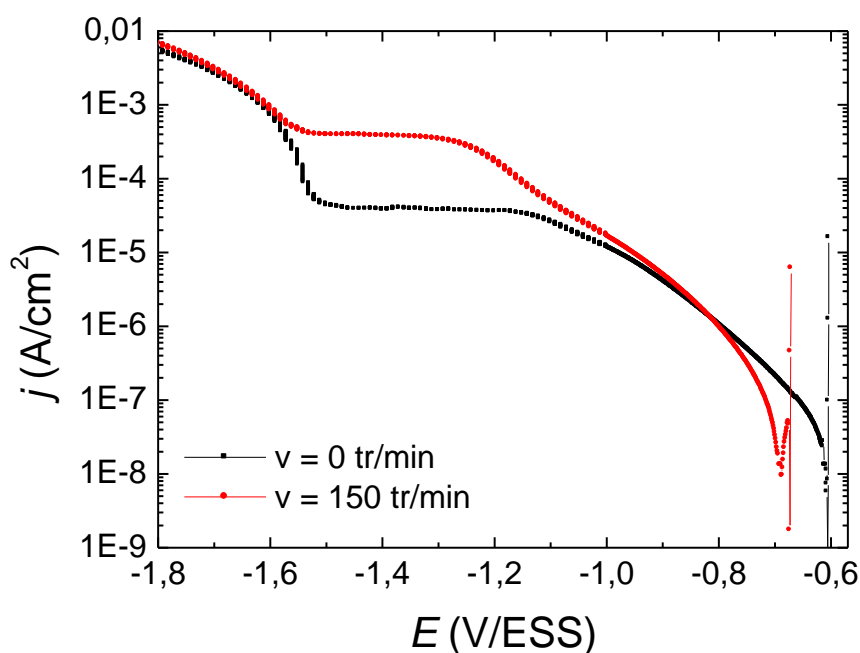


Figure III.3 : Courbes de polarisation cathodiques de l'acier C15 en solution NaOH 0,1 M, tracées après 18 h d'immersion au potentiel de corrosion (E_{corr}) à deux vitesses de rotation de l'EDT. Vitesse de balayage $v = 0,5$ mV/s.

L'allure des deux courbes est la même. Un point d'inflexion, situé à un potentiel de -0,975 V/ESS (courbe tracée à 0 tr/min) ou de -1,050 V/ESS (courbe tracée à 150 tr/min), peut être observé. De plus, ces courbes présentent un palier de courant entre -1,5 et -1,2 V/ESS correspondant à la réduction de l'oxygène dissous avec un transfert global de 4 électrons ($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$) : sur ce domaine de potentiel, la réaction est totalement limitée par le transport de matière.

Dans notre cas, la réduction de l'oxygène dissous n'est pas une simple réaction sur une surface métallique uniformément accessible. Cette réaction peut avoir lieu soit sur une surface oxydée au voisinage de E_{corr} , soit sur une surface nue, *i.e.* non oxydée lorsque le potentiel devient suffisamment cathodique. Au courant de réduction de O_2 peut donc venir s'ajouter le courant de réduction des oxydes. Enfin, l'augmentation du courant pour $E \leq -1,5$ V/ESS correspond à la réduction de l'eau avec production de H_2

Sur le palier, le courant limite de réduction de l'oxygène augmente en valeur absolue avec la vitesse de rotation de l'EDT selon l'équation de Levich [3] :

$$i_L = -0,62 \times n \times F \times [O_2]_{\infty} \times D_{O_2}^{2/3} \times \nu^{-1/6} \times \Omega^{1/2} \quad \text{Eq.III.1}$$

avec n : nombre d'électrons échangés dans la réaction redox (ici 4) ;
 $[O_2]_{\infty}$: concentration de l'oxygène dissous au sein de la solution ;
 D_{O_2} : coefficient de diffusion de O_2 ;
 ν : viscosité cinématique de la solution.

Si on prend $D_{O_2} = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [4], $[O_2]_{\infty} = 2,5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ [5] et $\nu = 0,01 \text{ cm}^2/\text{s}$, on obtient par le calcul pour $\Omega = 150 \text{ tr/min}$ $i_L^{theo} = -380 \text{ } \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. La valeur du courant limite mesurée expérimentalement à 150 tr/min soit $i_L^{exp} \sim -380 \text{ } \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, valeur égale à la valeur théorique.

1.1.3. Influence de la vitesse de balayage sur les courbes de polarisation

Les courbes de polarisation anodiques dans la solution NaOH 0,1 M ont été tracées après 18 h d'immersion de l'acier C15, et avec deux vitesses de balayage (0,5 et 0,1 mV/s), comme présenté sur la figure III.4

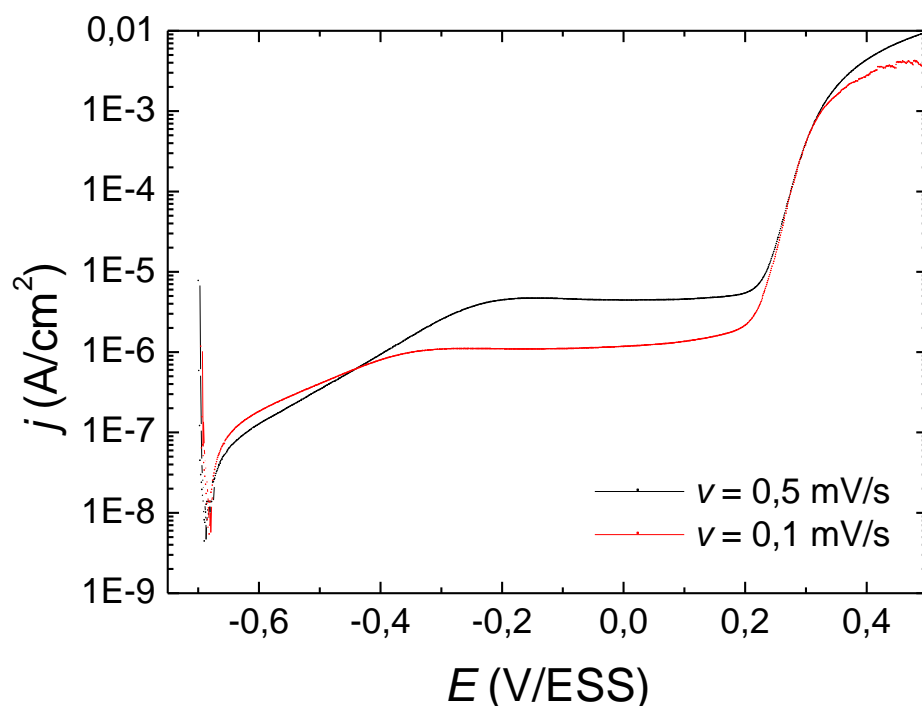


Figure III.4 : Courbes de polarisation anodique de l'acier C15 en solution NaOH 0,1 M, tracées après 18 h d'immersion au potentiel de corrosion (E_{corr}) avec deux vitesses de balayage. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min.

L'allure de la courbe tracée à $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$ est similaire à celle de la courbe tracée à $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$. Cependant, une diminution significative de la densité de courant passif ($1 \mu\text{A.cm}^{-2}$) ainsi qu'un comportement de type Tafel dans une gamme plus étroite de potentiel peuvent être observés. Cependant, l'évolution de la courbe sur ce domaine de potentiel est à relier à la formation d'un film passif qui n'a pas le temps d'atteindre un état quasi-stationnaire sur l'échelle de temps imposée par la vitesse de balayage de potentiel. Etant donnée l'influence non négligeable de la vitesse de balayage sur les densités de courants anodiques et, en particuliers, sur la densité de courant passif, il a été décidé de travailler en conditions stationnaires afin de mieux comprendre le comportement électrochimique de l'acier doux en milieu alcalin.

1.2. Conditions nécessaires pour travailler en conditions stationnaires

L'une des conditions primordiales pour les mesures électrochimiques et plus précisément pour les mesures d'impédance électrochimique est la stationnarité du système utilisé. C'est la raison pour laquelle le potentiel libre de corrosion du système acier doux C15 / solution de référence NaOH 0,1 M a été suivi pendant les 100 premières heures d'immersion afin de déterminer le temps nécessaire à la stabilisation du système (figure III.5).

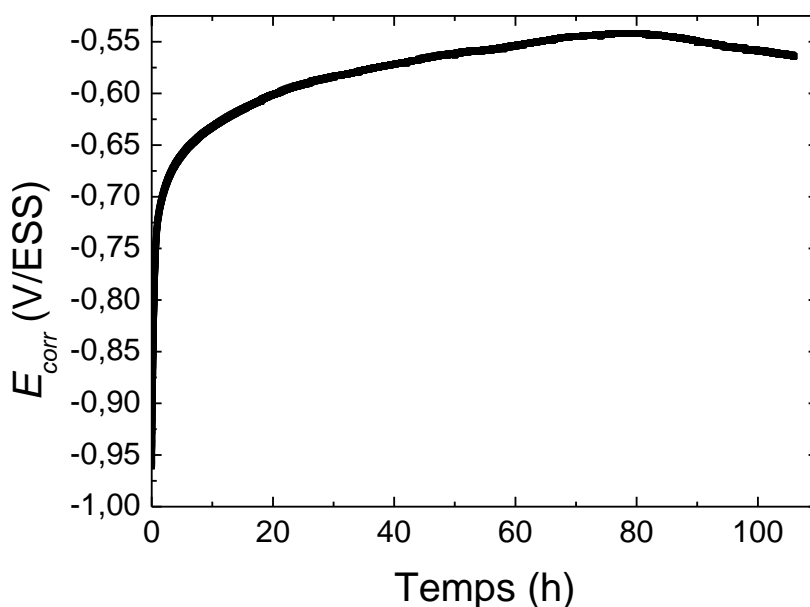


Figure III.5 : Evolution du potentiel de corrosion E_{corr} de l'acier C15 en fonction du temps d'immersion en solution NaOH 0,1 M. Vitesse de rotation de l'EDT : 0tr/min.

Le potentiel de corrosion augmente considérablement pendant les premières heures d'immersion et atteint un maximum à ~ 80 h. Après 100 h, la valeur de E_{corr} n'est toujours pas stationnaire et sa valeur est de l'ordre de -0,55 V/ESS. Ces résultats montrent que la couche d'oxydes formée sur la surface de l'acier continue d'évoluer en composition, en structure et/ou en épaisseur après 100 h d'immersion. Par ailleurs, des diagrammes d'impédance ont été tracés à E_{corr} toutes les 8 h pendant les 100 premières heures d'immersion de l'électrode (figure III.6).

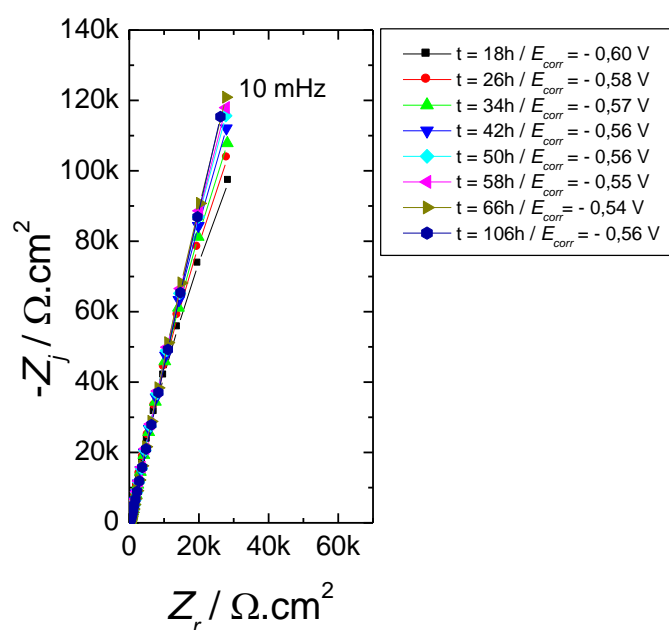


Figure III.6 : Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist de l'acier C15 en solution NaOH 0,1 M, tracés à E_{corr} à différents temps d'immersion. Nombre de points par décade : 7. Vitesse de rotation de l'électrode : 0 tr/min.

Tous les diagrammes de Nyquist présentent la même allure et se composent d'un arc capacitif de large diamètre (de l'ordre de plusieurs centaines de $k\Omega.cm^2$), illustrant la présence d'une couche d'oxydes protectrice, de type couche passive, à la surface de l'acier. L'augmentation du diamètre de boucle avec le temps d'immersion, déjà observée par Carnot en milieu filtrat de ciment [6], montre que cette couche d'oxydes devient plus protectrice du fait de l'évolution de son épaisseur (augmentation selon Sagoe-Crentsil et Glasser [7]), de sa composition chimique (augmentation du rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} selon Ghods *et al.* [8]) et de sa structure. La représentation de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques (figure III.7) est une droite de pente inférieure à 1 en valeur absolue, mettant ainsi en évidence un comportement de type CPE (Constant-Phase Element, en anglais).

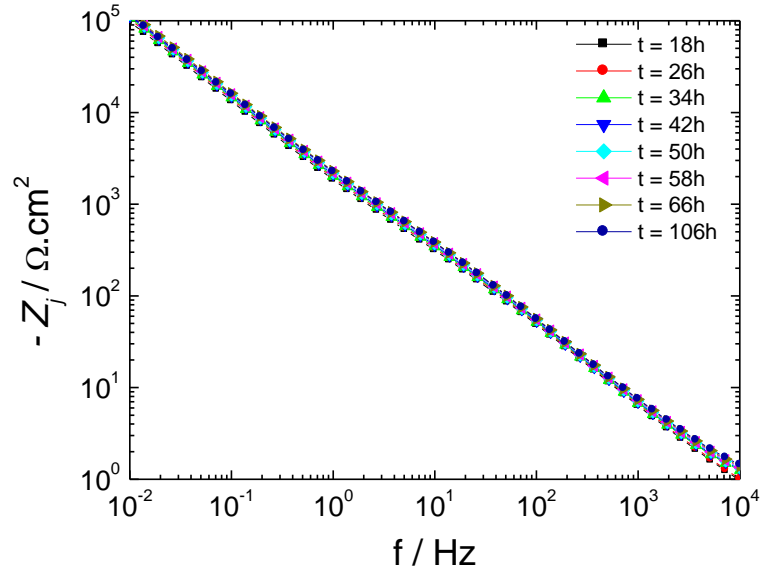


Figure III.7 : Partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence de l'acier C15 en solution NaOH 0,1 M, tracés à E_{corr} à différents temps d'immersion. Nombre de points par décade : 7.

L'impédance d'un CPE est donnée par :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad \text{Eq.III.2}$$

Elle fait apparaître deux paramètres, Q et α , indépendants de la fréquence. Un comportement CPE peut être attribué à une distribution de constantes de temps soit le long de la surface de l'électrode (distribution surfacique) soit le long de l'axe normal à la surface d'électrode (distribution normale). Une distribution surfacique peut provenir d'hétérogénéités de surface (joints de grains, faces cristallines...) ou de distributions non uniformes de courant et de potentiel induites par la géométrie d'électrode, tandis qu'une distribution normale peut être engendrée par une électrode poreuse ou une variation de conductivité au sein de couches de surface telles que les films d'oxydes [9].

Au potentiel de corrosion, les courants anodique et cathodique, i_F^a et i_F^c ont la même valeur (en valeur absolue) et le courant global i est donc égal à zéro ($i = i_a + i_c = 0$). Par conséquent, de par le principe de sommation des courants, les impédances faradiques anodique et cathodique, Z_F^a et Z_F^c , respectivement, doivent être en parallèle (figure III.8).

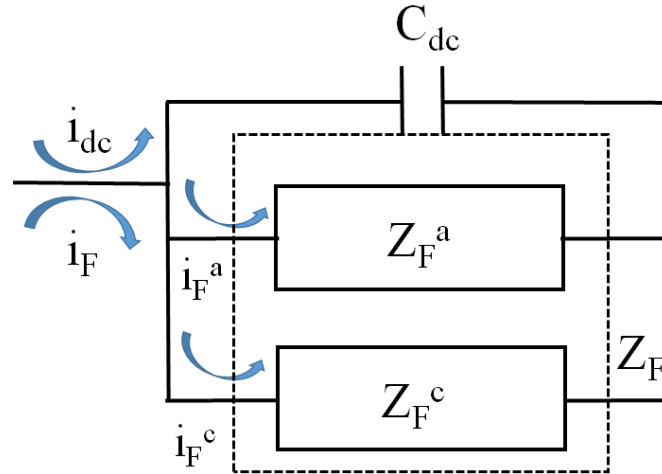


Figure III.8 : Circuit électrique équivalent de l'impédance interfaciale au potentiel de corrosion, où i_{dc} représente le courant de charge / décharge de la double couche, i_F^a le courant faradique anodique et i_F^c le courant faradique cathodique (la résistance d'électrolyte est omise ici).

Dans le cas du système acier doux / NaOH 0,1 M, l'impédance anodique reflète la présence de la couche d'oxydes à la surface de l'acier et peut être représentée en première approximation par un CPE. L'impédance cathodique, quant à elle, illustre la réaction de réduction de l'oxygène dissous et peut être représenté par une simple résistance de transfert de charge cathodique (R_t^c), si l'on suppose une cinétique tafélienne. Ainsi, le circuit équivalent de la figure III.8 devient celui de la figure III.9, où R_e est la résistance de l'électrolyte [10,11]. La capacité de double couche (C_{dc}), quant à elle, est négligée.

En effet, la capacité de double couche et la capacité de la couche d'oxydes sont en série. Par conséquent, la capacité totale est égale à l'inverse de la somme de leurs inverses. En présence d'une couche d'oxydes à la surface, la valeur de $1/C_{dc}$ devient négligeable par rapport à $1/C_{ox}$.

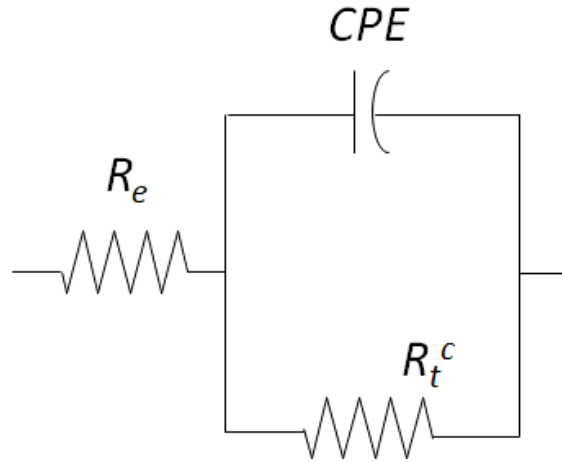


Figure III.9 : Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser les spectres d'impédance obtenus à E_{corr} avec le système acier doux C15 / solution NaOH 0,1 M à différents temps d'immersion.

Dans le cas d'un circuit R // CPE, les paramètres du CPE α et Q peuvent être estimés graphiquement selon la méthode présentée par Orazem *et al.* [12], α correspond à la valeur absolue de la pente de la courbe $\log|Z_j|$ vs $\log f$:

$$\alpha = \left| \frac{d \log|Z_j(f)|}{d \log f} \right| \quad \text{Eq.III.3}$$

et Q est obtenu à partir de α comme suit :

$$Q = -\frac{1}{Z_j(f)(2\pi f)^\alpha} \times \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \quad \text{Eq.III.4}$$

L'analyse des données d'impédance des figures III.6 et III.7 à partir du circuit équivalent de la figure III.9, en utilisant le logiciel Simad[®] (développé au Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques), permet de déterminer les valeurs des paramètres du CPE, de la résistance de transfert de charge ainsi que la résistance de l'électrolyte. Les valeurs ainsi obtenues sont présentées dans le tableau III.1:

Temps (h)	<i>E</i> (V/ESS)	<i>α</i>	<i>Q</i> (Ω⁻¹ cm⁻² s^α)	<i>R_{tc}</i> (Ω.cm²)
18	-0,60	0,83	9,9×10 ⁻⁵	12×10 ⁴
26	-0,58	0,82	9,4×10 ⁻⁵	13×10 ⁴
34	-0,57	0,82	9,4×10 ⁻⁵	22×10 ⁴
42	-0,56	0,82	9,0×10 ⁻⁵	22×10 ⁴
50	-0,56	0,82	8,7×10 ⁻⁵	22×10 ⁴
58	-0,55	0,83	8,4×10 ⁻⁵	23×10 ⁴
66	-0,54	0,83	8,2×10 ⁻⁵	24×10 ⁴
106	-0,56	0,83	8,2×10 ⁻⁵	25×10 ⁴

Tableau III.1 : Valeurs des paramètres modélisant le système acier doux C15 / solution NaOH 0,1 M à E_{corr} à différents temps d'immersion (mesures d'impédance présentées sur la figure III.6).

Les valeurs de α et Q obtenues par ajustement correspondent à celles habituellement mesurées pour des couches d'oxydes de type couches passives [13]. La valeur de Q diminue lorsque le temps d'immersion augmente, ce qui est en accord avec une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxydes avec le temps. En effet, dans le cas d'un comportement capacitif idéal et en supposant une constante diélectrique de l'oxydes constante (ϵ_{ox}), une diminution de la capacité de l'oxydes (C_{ox}) traduit une augmentation de l'épaisseur de l'oxydes d_{ox} selon l'équation :

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_{ox} \epsilon_0}{d_{ox}} \quad \text{Eq.III.5}$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide. De même dans le cas d'un comportement CPE, une diminution de Q correspond à une augmentation de d_{ox} . Cette valeur tend à se stabiliser à partir de 66 heures d'immersion. Une évolution du potentiel de corrosion vers des valeurs de plus en plus anodiques est aussi observée, traduisant ainsi l'effet de plus en plus protecteur de

la couche d'oxydes. Aucune évolution significative n'est à noter pour l'évolution de la résistance de transfert de charge.

A partir des diagrammes d'impédance et de leur analyse, on peut estimer le temps nécessaire à l'obtention d'un état quasi-stationnaire : il est égal au temps à partir duquel les diagrammes sont superposés (diamètre de la boucle constant et les valeurs des paramètres ne varient plus). Dans notre cas, le temps d'obtention d'un état quasi-stationnaire peut être estimé à une soixantaine d'heures environ.

Après avoir évalué le temps nécessaire à l'obtention d'un état stationnaire à E_{corr} , une courbe de polarisation anodique a été tracée après 60 heures d'immersion et avec une vitesse de balayage égale à 0,5 mV/s (figure III.10).

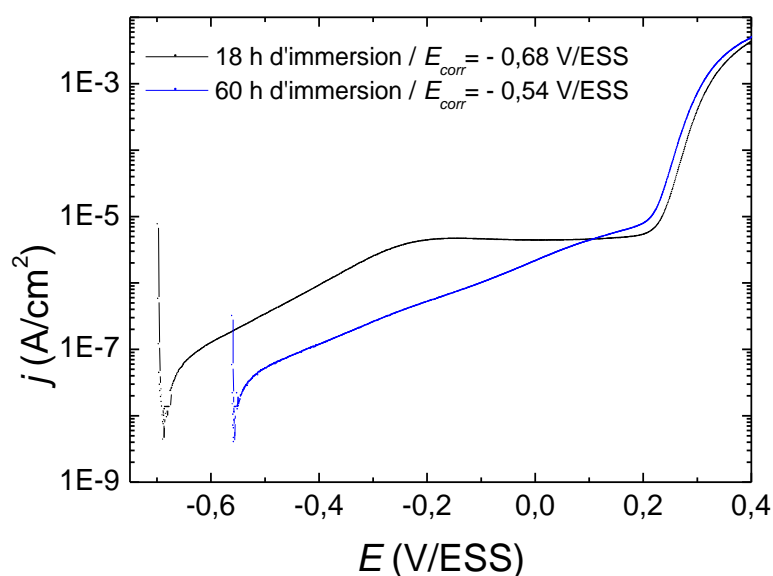


Figure III.10 : Courbes de polarisation anodiques de l'acier C15 en solution NaOH 0,1 M, après 18 ou 60 h d'immersion au potentiel de corrosion. Vitesse de balayage : $v = 0,5$ mV/s. Vitesse de rotation de l'électrode : 0 tr/min.

Cette courbe présente un comportement de type Tafel dans un très large domaine de potentiel et un palier passif très étroit, correspondant à une densité de courant passif similaire à celle mesurée à la même vitesse de balayage après 18 h d'immersion à E_{corr} . Cette portion linéaire observée sur la quasi-totalité du domaine passif illustre vraisemblablement la non-stationnarité du système. Ce résultat confirme la nécessité de tracer une courbe de polarisation

anodique stationnaire, c'est-à-dire point par point. Dans la suite de ce travail, toutes les courbes anodiques sont tracées en conditions quasi-stationnaires, c'est-à-dire après 60 heures d'immersion à E_{corr} et point par point, en maintenant à chaque point la polarisation jusqu'à l'obtention d'un courant dont la variation ne dépasse pas $0,4 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ en 2 min (valeur de la pente de la courbe courant en fonction du temps après environ 4 h de polarisation).

1.3. Comportement anodique de l'acier doux C15

1.3.1. Courbe de polarisation anodique stationnaire

Deux courbes de polarisation stationnaires de l'acier C15 obtenues après 60 h d'immersion à E_{corr} dans la solution NaOH 0,1 M sont présentées sur la figure III.11. Ces deux courbes tracées dans les mêmes conditions se superposent, montrant ainsi la reproductibilité de telles mesures.

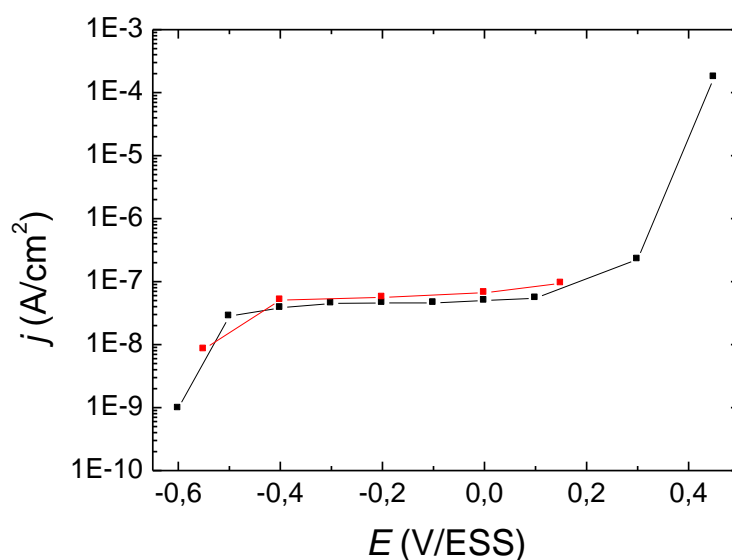


Figure III.11 : Courbes de polarisation anodiques stationnaires de l'acier C15 en solution NaOH 0,1 M après 60 h d'immersion au potentiel de corrosion. Courbes tracées point par point. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min.

Le comportement de type Tafel, mis en évidence pour les courbes tracées à 0,5 mV/s et 0,1 mV/s (figure III.4 et III.10) n'est plus observé en conditions quasi-stationnaires. Par conséquent, la présence d'une portion linéaire sur les courbes anodiques entre E_{corr} et le potentiel de début de palier passif s'explique bien par la non stationnarité du système. De

plus, la densité de courant passif stationnaire j_{stat} est environ 100 fois plus faible que celle enregistrée à 0,5 mV/s ($j_{stat} = 4,5 \times 10^{-8}$ A.cm⁻²). Cette valeur très faible de j_{stat} indique la présence d'une couche d'oxydes très protectrice, comme ce qui est généralement obtenu en milieu alcalin, à condition que le pH n'excède pas une valeur de 14. En effet au-delà de cette valeur de pH, l'oxyde peut être partiellement solubilisé sous forme d'ions dihydroxyde ferrique HFeO_2^- (cf. diagramme de Pourbaix). La valeur de courant passif obtenu ici est en accord avec celles mesurées par Rodriguez *et al.* [14], de l'ordre 10^{-9} à 10^{-7} A.

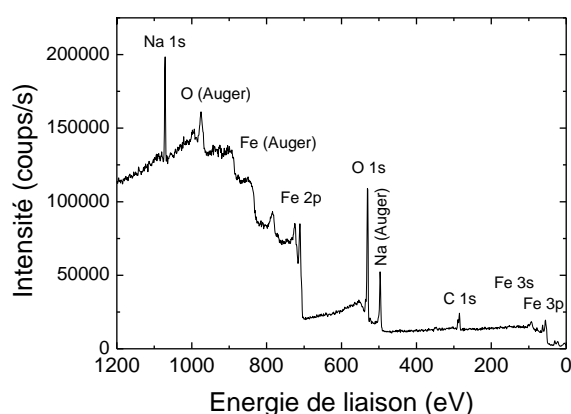
Une autre conclusion tirée de ces résultats est que le palier passif peut être extrapolé jusqu'à E_{corr} , c'est-à-dire que la densité de courant de corrosion j_{corr} peut être estimée égale à j_{stat} [15]. La décroissance du courant observée au voisinage du potentiel de corrosion s'explique par l'influence de la réaction cathodique.

Enfin, le palier passif est suivi d'une augmentation de courant au-delà de 0,2 V/ESS illustrant le domaine transpassif.

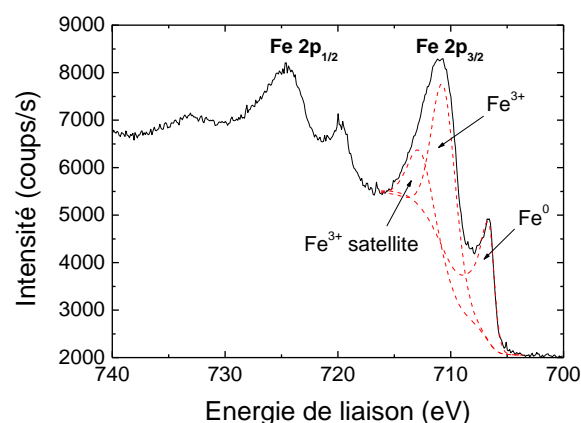
1.3.2. XPS

Les analyses de surface par XPS de l'acier doux C15 ont été réalisées après 60 h d'immersion à E_{corr} dans la solution NaOH 0,1 M, afin d'estimer la composition chimique et l'épaisseur de la couche d'oxydes formée.

Dans un premier temps, l'enregistrement du spectre général (figure III.12 (a)), balayant l'ensemble des énergies de liaison entre 0 et 1200 eV, permet d'identifier les différents éléments présents sur la surface de l'électrode. Dans notre cas, ce spectre indique la présence de fer (élément majoritaire composant l'acier doux), de sodium provenant de la solution d'étude, ainsi que d'oxygène (oxyde, eau adsorbée...) et de carbone.



(a)



(b)

Figure III.12 : Spectres XPS (a) général et (b) du niveau de cœur Fe 2p de l'acier C15 après 60 h d'immersion à E_{corr} en solution NaOH 0,1 M. (—) Spectres expérimentaux et (---) décomposition.

La décomposition du spectre du niveau de cœur Fe 2p_{3/2} en contributions élémentaires met en évidence trois pics (figure III.12(b)). Le premier pic, centré sur une énergie de liaison de 706,5 eV, est caractéristique du fer à l'état métallique (Fe⁰). Les deuxième et troisième contributions à 710,2 et 712,1 eV correspondent, respectivement, au pic principal et au pic satellite du fer au degré d'oxydation +III (Fe³⁺ dans Fe₂O₃ et/ou FeOOH). Aucun épaulement significatif n'est relevé pour des énergies de liaisons voisines de 709 eV, caractéristiques du fer au degré d'oxydation +II [16].

La figure III.13 présente le signal de l'oxygène dans le niveau de cœur 1s.

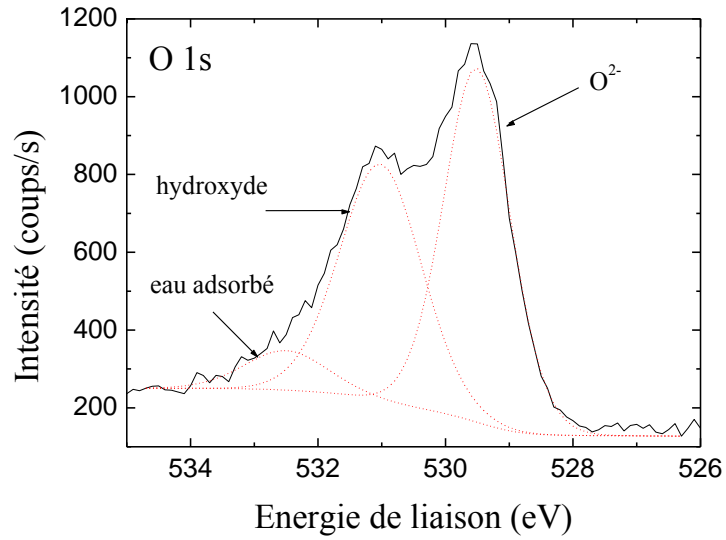


Figure III.13 : Spectres XPS du niveau de cœur O 1s de l'acier C15 après 60 h d'immersion à E_{corr} en solution NaOH 0,1 M. (—) Spectres expérimentaux et (---) décomposition.

Ce spectre a été décomposé en trois contributions : celle correspondant à l'oxygène sous forme d'oxyde (O^{2-}) se situant à une énergie de liaison de 529,6 eV, celle correspondant à l'oxygène sous forme d'hydroxyde à 531,08 eV et finalement celle de l'eau adsorbée à une énergie de liaison de 532 eV.

Le rapport d'intensité $I_{Fe}^{m\acute{e}tal}/I_{Fe}^{oxyde}$, avec I_{Fe}^{oxyde} égal à l'aire sous les pics principaux et satellites du fer oxydé, permet de déterminer l'épaisseur de la couche d'oxydes formée sur la surface de l'échantillon suivant l'équation :

$$d = \lambda_{Fe_2O_3} \ln \left[\frac{D_{Fe}^{Fe} \lambda_{Fe}^{Fe} I_{Fe}^{Fe_2O_3}}{D_{Fe_2O_3}^{Fe_2O_3} \lambda_{Fe}^{Fe_2O_3} I_{Fe}^{Fe}} \right] \quad \text{Eq.III.6}$$

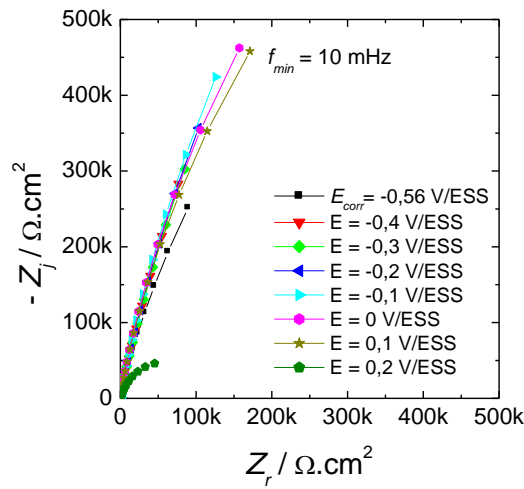
avec $\lambda_{Fe}^{m\acute{e}tal}$ et λ_{Fe}^{oxyde} le libre parcours moyen inélastique des électrons émis par le fer ;

$D_{Fe}^{m\acute{e}tal}$, D_{Fe}^{oxyde} densité du fer respectivement dans le métal et dans l'oxyde.

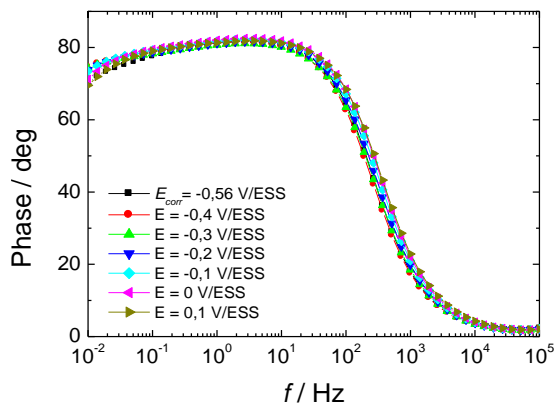
Après 60 h d'immersion à E_{corr} dans la solution de référence NaOH 0,1 M, l'épaisseur calculée est de $2,4 \pm 0,3$ nm.

1.3.3. Diagrammes d'impédance

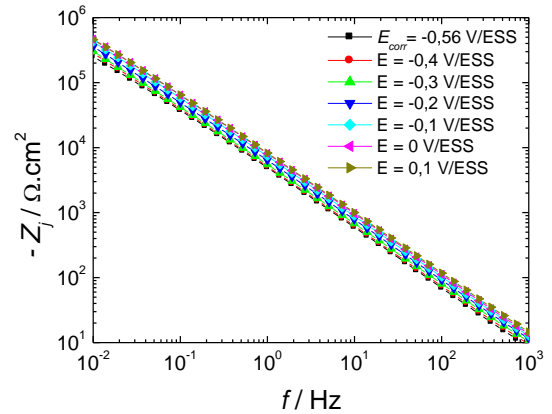
Des diagrammes d'impédance électrochimique ont été tracés au potentiel de corrosion ($E_{corr} = -0,56$ V/ESS) après 60 h d'immersion ainsi qu'à différents potentiels anodiques en conditions stationnaires (mesures réalisées lors de l'obtention de la courbe de polarisation anodique stationnaire présentée sur la figure III.11). Ces différents diagrammes sont tracés dans le plan complexe (diagrammes de Nyquist) et présentés sur la figure III.14 (a).



(a)



(b)



(c)

Figure III.14 : Diagrammes d'impédance de l'acier C15 en solution NaOH 0,1 M, tracés à E_{corr} après 60 h d'immersion et à différents potentiels anodiques. (a) Diagrammes de Nyquist, (b) représentation de Bode de la phase et (c) partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence. Nombre de points par décade: 7. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min.

Entre E_{corr} et 0,1 V/ESS, les différents diagrammes obtenus ont la même allure quel que soit le potentiel et présentent une boucle capacitive de large diamètre caractéristique d'une couche passive. Tous les diagrammes se superposent mais présentent un glissement en fréquence lorsque le potentiel devient plus anodique. Ces résultats montrent que le comportement électrochimique de l'acier est similaire à E_{corr} et à un potentiel anodique appartenant au domaine passif, ce dernier s'étendant jusqu'à environ 0,1 V/ESS. Un changement important est observé quand le potentiel atteint domaine transpassif (0,2 V/ESS; voir figure III.11). En effet, le diamètre de la boucle capacitive diminue considérablement traduisant le caractère moins protecteur de la couche d'oxydes ainsi formée, et la cinétique de dissolution du métal.

La représentation de Bode de la phase (figure III.14 (b)) révèle la présence d'une seule constante de temps quel que soit le potentiel. La représentation de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques (figure III.14(c)) est une droite de pente inférieure à 1 en valeur absolue, mettant ainsi en évidence un comportement CPE. Dans le cas d'une couche d'oxydes, le comportement CPE est généralement attribué à une distribution normale de constantes de temps induite par une variation significative de résistivité au sein du film et le modèle loi puissance doit être utilisé afin d'analyser les données d'impédance [17]. Ce modèle suppose la distribution de résistivité suivante :

$$\frac{\rho}{\rho_{\delta}} = \left(\frac{\rho_{\delta}}{\rho_0} + \left(1 - \frac{\rho_{\delta}}{\rho_0} \right) \xi^{\gamma} \right)^{-1} \quad \text{Eq.III.7}$$

où ξ est la position adimensionnelle au sein de la couche d'oxydes ($\xi = y/\delta$ avec δ l'épaisseur de la couche), ρ_0 et ρ_{δ} sont les valeurs limites de résistivité à l'interface métal / oxydes ($\xi = 0$) et à l'interface oxydes / solution ($\xi = \delta$), et γ est une constante indiquant le degré de variation de la résistivité. ρ_0 est la valeur maximale de résistivité (*i.e.* $\rho_0 \gg \rho_{\delta}$).

En supposant que la constante diélectrique ε est uniforme sur l'épaisseur du film, donc indépendante de la position, l'impédance d'un film pour une distribution arbitraire de résistivité $\rho(y)$ s'écrit :

$$Z_f(f) = \int_0^\delta \frac{\rho(y)}{1+j2\pi f \varepsilon \varepsilon_0 \rho(y)} dy \quad \text{Eq.III.8}$$

où ε_0 est la permittivité du vide ($\varepsilon_0 = 8,8542 \times 10^{-14}$) et f la fréquence.

Dans le cas d'une distribution loi puissance de résistivité et pour $2\pi f < (\rho_\delta \varepsilon \varepsilon_0)^{-1}$, une solution semi-analytique peut être trouvée pour l'impédance du film donnée par l'Eq.III.8 :

$$Z_f(f) = g \frac{\delta \rho_\delta^{1/\gamma}}{(\rho_0^{-1} + j2\pi f \varepsilon \varepsilon_0)^{(\gamma-1)/\gamma}} \quad \text{Eq.III.19}$$

où g est une fonction de γ qui a été évaluée numériquement et qui est donnée par la relation suivante [17]:

$$g = 1 + 2,88(\gamma)^{-2,375} \quad \text{Eq.III.10}$$

Pour $(\rho_\delta \varepsilon \varepsilon_0)^{-1} < 2\pi f < (\rho_0 \varepsilon \varepsilon_0)^{-1}$, l'Eq.III.9 prend la forme de l'équation III.2 (équation de l'impédance d'un CPE) avec :

$$\alpha = (\gamma - 1)/\gamma \quad \text{Eq.III.11}$$

L'équation III.12 permet de relier les paramètres CPE aux propriétés physiques du film :

$$Q = \frac{(\varepsilon_0)^\alpha}{g \delta \rho_\delta^{1-\alpha}} \quad \text{Eq.III.12}$$

Le modèle loi puissance est utilisé dans ce travail afin d'analyser les données d'impédance de l'acier C15 en solution NaOH 0,1 M à différents potentiels anodiques. La valeur de l'épaisseur de la couche d'oxydes tirée des résultats XPS au potentiel de corrosion est utilisée afin de remonter par ajustement aux différents paramètres du modèle loi puissance.

Les résultats d'impédance présentés figure III.14 ont été analysés à l'aide du circuit équivalent présenté figure III.15. L'impédance anodique de la figure III.8 reflète la présence de la couche d'oxydes à la surface de l'électrode et est représentée ici par le modèle loi puissance (PLM) donné par l'eq.III.10. L'impédance cathodique, quant à elle, est représentée par une simple résistance de transfert de charge et R_e est la résistance de l'électrolyte.

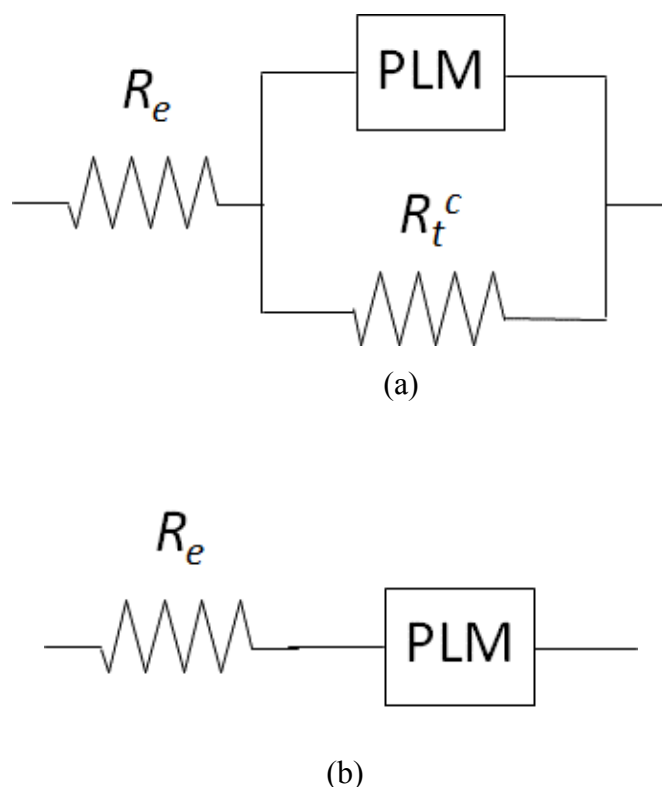


Figure III.15 : Circuits électriques équivalents afin de modéliser le système acier doux / solution de référence NaOH 0,1 M avec R_e la résistance d'électrolyte, R_t^c la résistance de transfert de charge cathodique et PLM l'impédance anodique donnée par le modèle loi puissance (impédance de la couche d'oxydes). (a) circuit à E_{corr} et (b) circuit simplifié pour les potentiels anodiques (réaction cathodique négligeable).

Dans ce travail, la constante diélectrique ε a été fixée à 12 (constante diélectrique de Fe_2O_3 [13]) lors des ajustements. Pour un acier inoxydable Fe-17Cr en solution Na_2SO_4 0,05 M désaérée à pH 4 l'ajustement du PLM aux données expérimentales a fourni [13] : $\rho_\delta = 500 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$ et $\rho_0 = 4,5 \times 10^{13} \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$.

Dans notre cas, il a fallu tout d'abord déterminer les valeurs de ρ_δ et de ρ_0 . Pour ce faire, le circuit électrique présenté figure III.15 (b) a été utilisé afin d'ajuster le diagramme expérimental obtenu à $E = -0,3 \text{ V/ESS}$ (potentiel situé sur le palier passif). Dans ce cas, la

résistance de transfert de charge correspondant à la réduction de l'oxygène dissous est très élevée et la branche cathodique est supposée négligeable. Dans la gamme de fréquences $f_0 < f < f_\delta$ et $f_\delta = 1/2\pi\rho_\delta \varepsilon \varepsilon_0$, les données d'impédance fournissent uniquement le produit $\delta\rho_\delta^{1-\alpha}$ selon l'Eq.III.12 (les paramètres δ et ρ_δ ne sont pas indépendants). Par conséquent, dans l'eq.III.9, nous avons remplacé $\delta\rho_\delta^{(1-\alpha)}$ par une constante K afin que le seul paramètre directement ajustable soit ρ_0 , en plus de K et de α . Dans ce cas l'équation du PLM s'écrit sous la forme :

$$Z_f(f) = g \frac{K}{(\rho_0^{-1} + j2\pi f \varepsilon \varepsilon_0)^\alpha} \quad \text{Eq.III.13}$$

Les courbes théoriques obtenues à partir de la procédure d'ajustement sont présentées figure III.16. L'accord entre diagramme expérimental et diagramme théorique est bon, nous permettant ainsi de remonter aux paramètres ajustables à savoir $K = 4,48 \times 10^{-7} \Omega^{1-\alpha} \cdot \text{cm}^{2-\alpha}$, $\rho_0 = 8,31 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ et $\alpha = 0,91$.

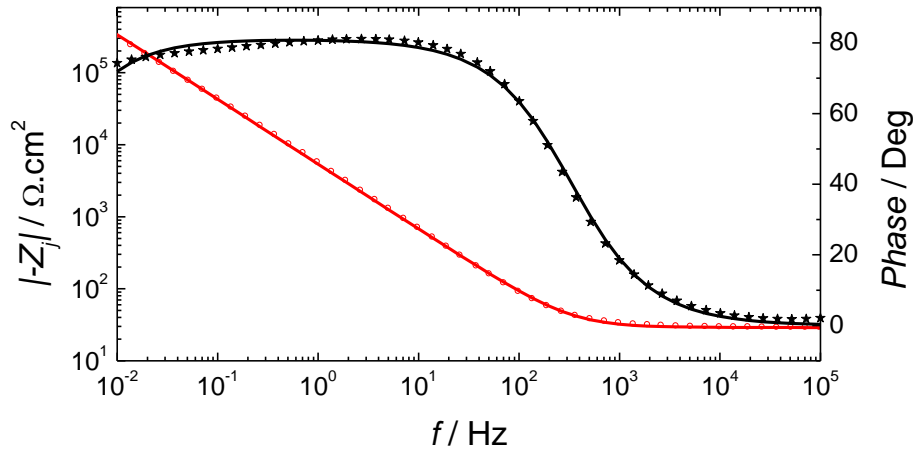


Figure III.16 : Courbes théoriques (traits pleins) de la partie imaginaire de l'impédance et de la phase non corrigée en fonction de la fréquence, obtenues par ajustement du modèle de la Figure III.15 (b) au diagramme d'impédance expérimental (*, O) du système acier doux C15 / solution NaOH 0,1 M obtenus à $E = -0,3 \text{ V/ESS}$.

Le paramètre ρ_0 a ensuite été supposé indépendant du potentiel et sa valeur a été fixée à $\rho_0 = 8,31 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$. L'ajustement du circuit équivalent présenté figure III.15 (a) au diagramme d'impédance obtenu à E_{corr} fournit pour les paramètres ajustables : $K = 3,13 \times 10^{-7}$

$\Omega^{1-\alpha}.\text{cm}^{2-\alpha}$ et $\alpha = 0,91$. En utilisant pour l'épaisseur de la couche d'oxydes, la valeur de $\delta = 2,4 \text{ nm}$ obtenue par XPS, on détermine alors $\rho_\delta = 18,4 \Omega.\text{cm}$.

Finalement et afin d'ajuster les résultats expérimentaux obtenues à différents potentiels anodiques (autres que $-0,3 \text{ V/ESS}$), les paramètres ρ_0 et ρ_δ ont été supposés indépendants du potentiel et leurs valeurs fixées respectivement à $8,31 \times 10^{13} \Omega.\text{cm}$ et $18,4 \Omega.\text{cm}$. Le circuit de la figure III.15 (a) a été utilisé au voisinage du potentiel de corrosion. Plus on s'éloigne du potentiel de corrosion vers les potentiels anodiques, plus l'influence de la réaction cathodique devient négligeable. L'impédance cathodique à l'interface film d'oxydes / électrolyte n'intervient donc plus dans le circuit électrique. Par conséquent, le circuit équivalent de la figure III.15 (b) a été utilisé pour ajuster les données expérimentales. Les résultats des ajustements sont présentés dans le tableau III.2.

Potentiel (V/ESS)	R_e ($\Omega.\text{cm}^2$)	R_t^c ($\Omega.\text{cm}^2$)	α	ρ_δ ($\Omega.\text{cm}$)	ρ_0 ($\Omega.\text{cm}$)	δ (nm)	C_{ox} ($\text{F}.\text{cm}^{-2}$)
$E_{corr} = -0,65$	25	$1,2 \times 10^6$	0,91	18,4	$8,31 \times 10^{13}$	2,4	$4,4 \times 10^{-6}$
-0,6	26	$2,6 \times 10^6$	0,90	18,4	$8,31 \times 10^{13}$	2,6	$4,1 \times 10^{-6}$
-0,4	28	$2,1 \times 10^7$	0,90	18,4	$8,31 \times 10^{13}$	2,9	$3,6 \times 10^{-6}$
-0,3	29	-	0,90	18,4	$8,31 \times 10^{13}$	3,4	$3,1 \times 10^{-6}$
-0,2	30	-	0,90	18,4	$8,31 \times 10^{13}$	3,5	$3,0 \times 10^{-6}$
-0,1	31	-	0,91	18,4	$8,31 \times 10^{13}$	3,5	$3,0 \times 10^{-6}$
0	31	-	0,91	18,4	$8,31 \times 10^{13}$	3,6	$2,9 \times 10^{-6}$
0,1	32	-	0,90	18,4	$8,31 \times 10^{13}$	4,3	$2,5 \times 10^{-6}$
0,2	34	-	0,78	18,4	$8,31 \times 10^{13}$	0,15	-

Tableau III.2 : Valeurs des paramètres du modèle présenté figure III.15 (b), de la capacité de la couche d'oxydes et de son épaisseur en fonction du potentiel anodique appliqué.

L'épaisseur de la couche d'oxydes est de l'ordre de quelques nanomètres, ce qui est en accord avec les valeurs habituellement trouvées pour les couches passives formées sur matériaux ferreux [18]. Sa valeur augmente avec le potentiel anodique appliqué mais la variation ne semble pas linéaire. L'épaississement du film passif avec le potentiel a déjà été observé par XPS par Maurice *et al.* [19] pour un acier inoxydable Fe-22Cr en milieu acide. Hara *et al.* [20] ont caractérisé l'épaisseur des films d'oxydes formés sur des aciers ferritiques et ont déduit une évolution croissante et linéaire avec le potentiel appliqué au matériau. Par ailleurs, les résultats XPS obtenus par Haupt *et al.* [21] avec du fer et des alliages Fe-Cr en milieu alcalin montrent un comportement linéaire entre l'épaisseur des films passifs formés et le potentiel appliqué.

Au potentiel de transition passif / transpassif, une brusque diminution de l'épaisseur du film est mise en évidence, l'épaisseur restant toutefois non nulle. Cette conclusion est en accord avec les résultats de Haupt et Strehblow [22], qui ont observé dans le domaine transpassif une diminution de l'épaisseur avec l'augmentation du potentiel appliquée.

A partir de l'épaisseur de la couche d'oxydes extraite avec la procédure d'ajustement décrite précédemment, la capacité de la couche d'oxydes C_{ox} a été calculée, en utilisant la formule suivante :

$$C_{ox} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\delta} \quad \text{Eq.III.14}$$

Les valeurs de C_{ox} sont également données dans le tableau III.2. Elle sont de l'ordre de quelques $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, en accord avec les valeurs trouvées habituellement pour une capacité de couche d'oxydes, qui sont bien inférieures à celles de la capacité de double couche (quelques dizaines de $\mu\text{F}/\text{cm}^{-2}$ [23]). Les valeurs de cette capacité de couche d'oxydes diminuent quand le potentiel devient de plus en plus anodique, du fait de l'augmentation de l'épaisseur. Ces valeurs permettent aussi de valider le fait que l'on néglige la capacité de double couche dans le circuit équivalent proposé.

La procédure d'ajustement a permis d'obtenir les valeurs numériques des paramètres ajustables α , ρ_0 et ρ_δ relatifs à la couche d'oxydes. Par application de l'équation III.7, le profil de résistivité au sein de cette couche peut alors être calculé à différents potentiels comme

présenté figure III.17. On suppose que ρ_0 est la résistivité à l'interface acier / oxydes ($\xi = 0$). Cette résistivité diminue progressivement pour atteindre ρ_δ qui est la résistivité à l'interface oxydes / solution ($\xi = \delta$). Ces courbes illustrent donc la nature de la distribution qui est à l'origine du comportement CPE.

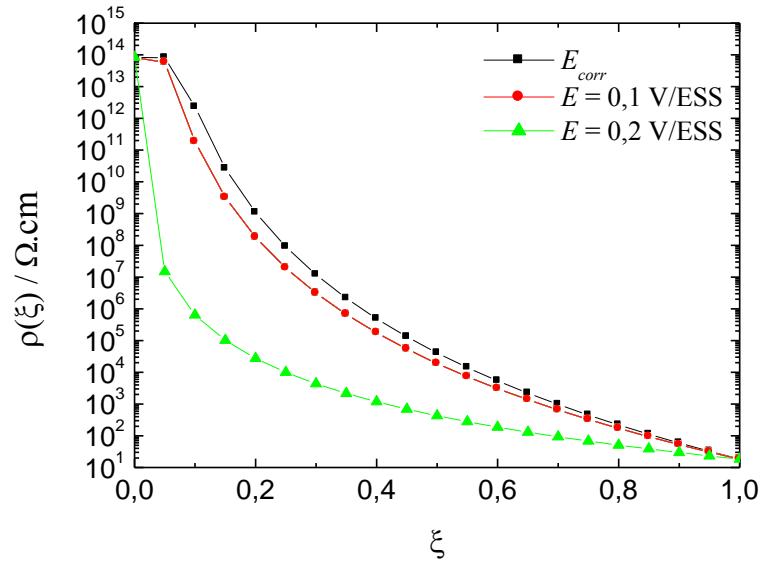


Figure III.17 : Profils de résistivité au sein de la couche d'oxydes formée sur l'acier doux C15 immergée en solution NaOH 0,1 M, calculés à différents potentiels à partir de l'eq.III.5.

Les profils de résistivité sont similaires pour tous les potentiels appartenant au palier passif (y compris E_{corr}), avec un léger glissement pour le profil calculé à $E = 0,1$ V/ESS (début du domaine transpassif). De plus on peut noter que la résistivité est supérieure à 10^9 $\Omega.cm$ sur environ 20% de l'épaisseur de la couche d'oxydes. Ce résultat montre qu'une partie importante des propriétés barrières (et donc protectrices) de la couche d'oxyde est liée à une couche interne proche de l'interface acier / oxydes. Ce résultat vient confirmer les conclusions tirées des travaux de Ghods *et al.* [24] qui ont montré que la couche d'oxyde formée à la surface de l'acier doux est constituée d'une couche interne adjacente à l'alliage composée majoritairement de Fe^{2+} et connue pour être la couche la plus protectrice. A partir des analyses XPS (§ 1.3.2), nous n'avons pas mis en évidence la présence de Fe^{2+} dans la composition de la couche d'oxydes, mais le profil de résistivité sur le domaine passif montre que ρ est constant pour $0 < \xi < 0,1$. On en déduit donc que la couche contenant du Fe^{2+} est très mince (0,2 à 0,3 nm). Par conséquent, la décomposition du spectre XPS du niveau de cœur Fe $2p_{3/2}$ ne met pas en évidence la présence de Fe^{2+} .

La couche externe est, quant à elle, plus poreuse et formée majoritairement de Fe^{3+} et/ou d'hydroxyde de fer [25]. Le profil obtenu à 0,2 V/ESS, potentiel déjà situé dans le domaine transpassif, présente une diminution très rapide de la résistivité au voisinage de l'interface acier / oxydes avec des valeurs de plusieurs ordres de grandeurs plus petites que celles obtenues dans le domaine passif, traduisant ainsi la perte du pouvoir protecteur de la couche d'oxydes.

1.4. Comportement cathodique de l'acier doux C15

1.4.1. Courbes de polarisation cathodiques

Une courbe de polarisation cathodique stationnaire de l'EDT d'acier C15 en solution NaOH 0,1 M a été tracée avec une vitesse de rotation $\Omega = 150$ tr/min. Cette courbe a été obtenue point par point, en partant de -1,70 V/ESS jusqu'au voisinage de E_{corr} . La polarisation à chaque potentiel a été maintenue jusqu'à l'obtention d'un état quasi-stationnaire (correspondant à une faible variation du courant inférieure ou égale à $0,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en 2 min ; figure III.18). La deuxième courbe a été tracée, quant à elle, après 60 h d'immersion et avec une vitesse de balayage $v = 0,5 \text{ mV/s}$.

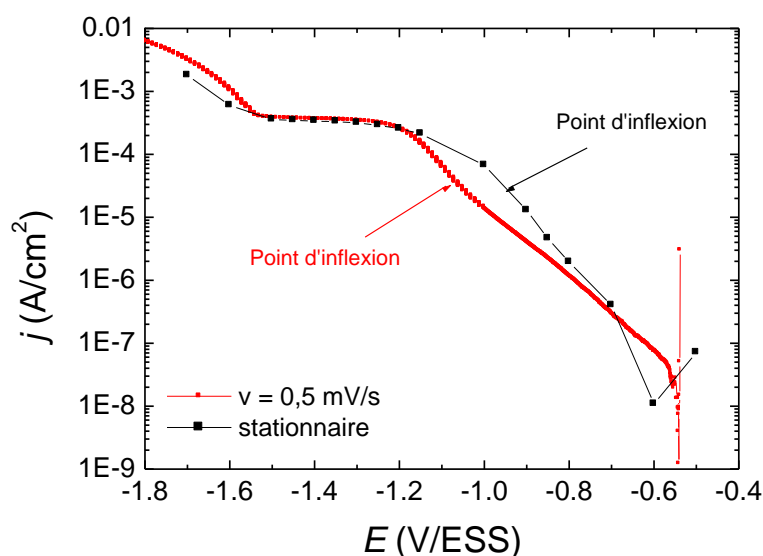


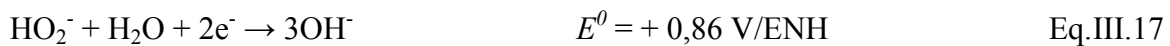
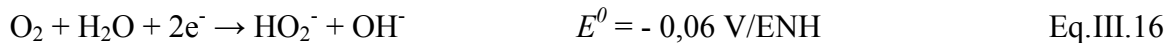
Figure III.18 : Courbes de polarisation cathodiques de l'acier C15 en solution NaOH 0,1 M. courbes tracées point par point ou avec une vitesse de balayage $v = 0,5 \text{ mV/s}$. Vitesse de rotation de l'EDT : 150 tr/min.

Comme cela a déjà été présenté pour la figure III.3, les allures des courbes stationnaire et non stationnaire sont similaires. Un point d'inflexion, situé à un potentiel $E_{inflexion}$ de -0,95 V/ESS (courbe stationnaire) ou de -1,125 V/ESS (courbe tracée à 0,5 mV/s), peut être observé. De plus, ces courbes présentent un palier de courant entre -1,5 et -1,2 V/ESS correspondant à la réduction de l'oxygène dissous avec un transfert global de 4 électrons selon la réaction suivante :



Sur ce domaine de potentiel, la réaction est totalement limitée par le transport de matière. Enfin, l'augmentation du courant pour $E \leq -1,5$ V/ESS illustre la réduction de l'eau avec production de H_2 .

La réaction de réduction de l'oxygène peut aussi se dérouler en deux étapes, avec production de H_2O_2 , comme intermédiaire réactionnel selon les réactions suivantes [11]:



Deux paliers sont observés sur la courbe cathodique dans ce cas. Yeager [26] a montré que le facteur déterminant le mécanisme de réduction de l'oxygène dissous est la vitesse de désorption des peroxydes. Ainsi, un matériau permettant une vitesse de désorption faible conduirait à un processus de réduction à 4 électrons. Il a été montré par Calvo *et al.* [27] que la réduction de l'oxygène dissous sur une surface de fer passivée en milieu alcalin est une réaction impliquant 4 électrons, avec une forte adsorption de l'oxygène.

Dans notre cas (acier doux passivé en solution alcaline), la réduction de l'oxygène dissous n'est pas une simple réaction sur une surface métallique uniformément accessible. En effet, cette réaction peut avoir lieu soit sur une surface oxydée au voisinage de E_{corr} , soit sur une surface nue *i.e.* non oxydée lorsque le potentiel devient suffisamment cathodique [28,29]. Au courant de réduction de O_2 peut donc s'ajouter le courant de réduction des oxydes. Ainsi la connaissance de l'état de surface constitue un point clé afin de mieux interpréter les résultats obtenus. Comme présenté précédemment, la détermination exacte de l'état du fer

composant la couche d'oxydes formée à la surface d'un acier reste très difficile malgré le nombre important d'études menées. En effet il est difficile d'obtenir un état de surface stable puisque de multiples changements sont susceptibles de se produire au niveau de la surface : ils peuvent résulter d'interactions entre des produits de la réaction de réduction de O_2 (OH^- ou H_2O_2) et le métal ou encore des produits de corrosion (Fe^{2+}) en solutions neutres ou alcalines [12]. L'état de la surface métallique, à savoir la présence d'une couche d'oxydes passive, de composition et d'épaisseur variable est un paramètre qui influence le mécanisme de réduction de l'oxygène dissous [30,31,32,33]. Vago *et al.* [34] ont montré que la réaction de réduction de l'oxygène dissous suit un mécanisme à deux électrons quand la surface oxydée contient des hydroxydes de fer $FeOOH$, alors que pour une surface oxydée contenant de la magnétite, le mécanisme à 4 électrons est prédominant. Stratmann *et al.* [29] ont conclu que l'oxygène est réduit à l'intérieur de l'oxyde, riche en Fe^{2+} et non pas à la surface du métal. Zecevic *et al.* [35], quant à eux, ont présumé la formation d'un film non conducteur formé par réaction de Fe^{2+} avec H_2O_2 . Ce film serait responsable de la baisse de l'activité électrocatalytique du fer pour la réduction de O_2 et de H_2O_2 . Les processus de réduction de O_2 sur le fer sont donc complexes puisqu'ils semblent dépendre de l'état du film d'oxydes et notamment du rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} .

Afin de mieux évaluer la présence de la couche d'oxydes, et de mieux comprendre le processus de réduction de cette dernière simultanément avec la réaction de l'oxygène dissous, la microscopie de réflectivité de la lumière a été utilisée.

1.4.2. Réflectométrie

Cette technique permet le suivi des modifications *in situ* et instantanées de l'état d'une surface métallique plongée en solution en fonction du temps, et donc de suivre la formation ou la réduction d'une couche d'oxydes formée sur la surface de l'électrode en fonction du potentiel appliqué et/ou du temps d'immersion. Ainsi l'utilisation d'une telle méthode nous permettra de mieux évaluer l'état de surface au cours des tracés de diagrammes d'impédances par exemple, nous permettant ainsi une meilleure compréhension du comportement électrochimique du système acier doux / solution.

Dans un premier temps, une expérience est réalisée en appliquant des sauts de potentiel (pour différents potentiels appartenant à la courbe de polarisation stationnaire présentée §1.4.1) tout en enregistrant simultanément les images en réflectivité et en temps réel de la surface de l'électrode d'acier doux immergée en solution NaOH 0,1 M. En effet une image est enregistrée toutes les 2 secondes. La figure III.19 présente la variation du courant quand un premier saut de potentiel entre E_{corr} et $E = -1,6$ V/ESS est appliqué pendant 50 secondes. Un deuxième saut de potentiel est appliqué entre $E = -1,6$ et $E = -0,87$ V/ESS pendant un peu plus d'une minute. La réflectivité de la surface est ainsi enregistrée sur différentes zones de la surface avec différentes dimensions (Zone 1 et 2 : $30 \mu\text{m}^2$, Zone 3 : $20 \mu\text{m}^2$ et Zone 4 : $10 \mu\text{m}^2$) et présentée figure III.19 en relation avec la variation temporelle du courant mesurée sur la totalité de la surface de l'électrode.

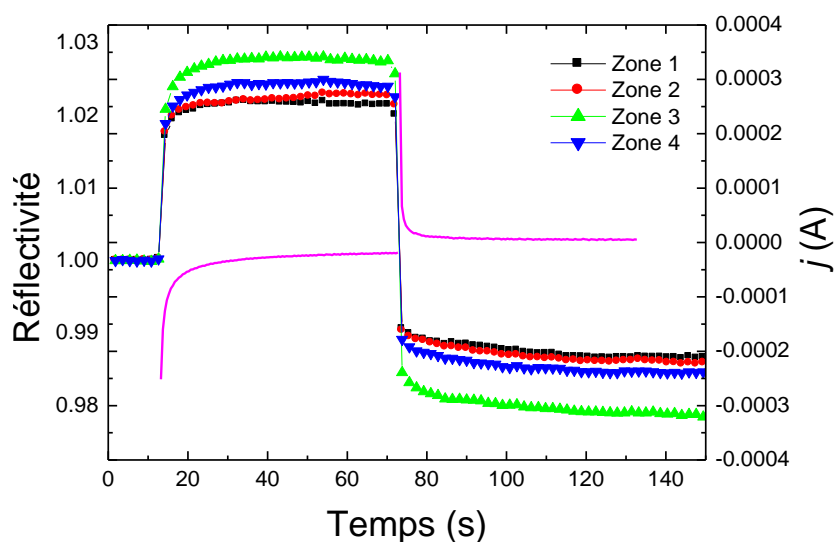


Figure III.19: Suivi de réflectivité de l'acier doux C15 immergé en solution NaOH 0,1 M, par application de deux sauts de potentiels entre E_{corr} et $E = -1,6$ V/ESS puis à $E = -0,87$ V/ESS.

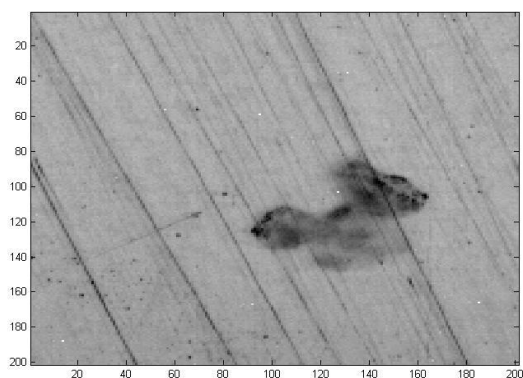
La réflectivité a été calculée à partir de l'analyse des images présentées sur la figure III.20 à l'aide du logiciel Matlab. Le principe est de calculer la différence de l'intensité réfléchie (pixel par pixel) en fonction du temps et de la normée par rapport à une intensité lumineuse de référence mesurée en un même point. Un profil de réflectivité peut être ainsi calculé et tracé en fonction du temps de polarisation, et nous avons choisi par convention une réflectivité de 1 pour l'image initiale (qui sert donc d'image de référence).

Dès l'application du premier saut de potentiel à $E = -1,6$ V/ESS, une augmentation de la réflectivité (de 2 à 3% supérieure à la valeur initiale) est observée. Elle est attribuée à la réduction du film passif à la surface de l'électrode. De plus, la courbe d'étalonnage (§ chapitre I) nous a permis de calculer les variations de l'épaisseur de la couche d'oxydes. Les valeurs obtenues sont comprises entre 0,85 et 1,05 nm.

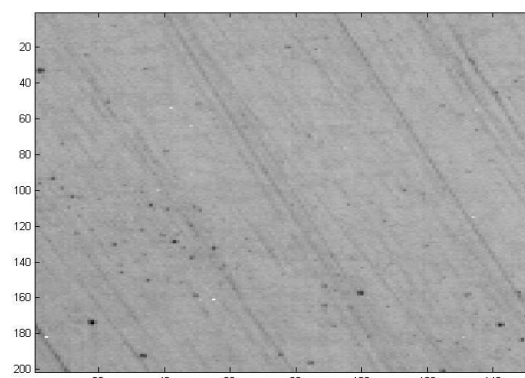
Après environ 50 secondes, un second saut de potentiel a été appliqué à une valeur proche du potentiel de corrosion. Le courant transitoire correspondant a été attribué à la formation de la couche passive. La réflectivité de surface ainsi obtenue est plus petite par rapport à la valeur initiale d'environ 2 à 3%, ce qui correspond à une épaisseur de couche d'oxydes formée de 0,5 à 0,85 nm plus épaisse que la couche initiale.

De ces deux expériences, une variation de réflectivité globale dans cette gamme de potentiel d'environ 4% a été obtenue, ce qui permet l'évaluation *in situ* de l'épaisseur du film à valeur d'environ 1,5 à 2 nm. La variation de la réflectivité de la surface indique également que l'épaisseur du film varie dans une échelle de temps courte, vu l'augmentation quasi-instantanée de la réflectivité dès l'application d'un potentiel cathodique, ou sa diminution en appliquant un potentiel proche de E_{corr} .

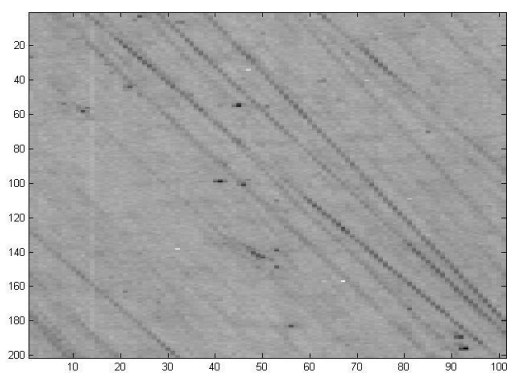
Il est également intéressant de noter que la présence d'impuretés dans le métal, tels que des inclusions ou des défauts de surface qui peuvent être formés au cours de la procédure de préparation de l'échantillon ne semblent pas avoir d'effet significatif sur l'évolution de la couche passive lorsque le potentiel de l'électrode d'acier a été varié. Cela a été vérifié en effectuant l'analyse de la réflectivité sur différentes zones de l'électrode, comme indiqué par les quatre exemples présentés sur la figure III.20.



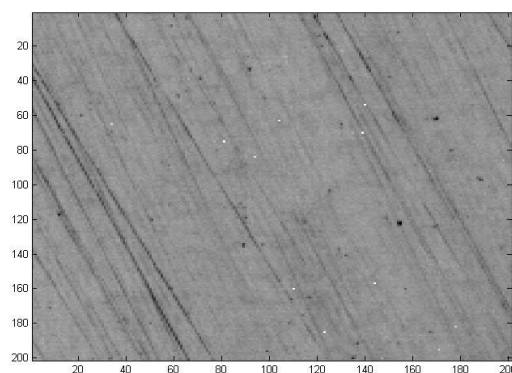
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure III.20: Images correspondantes à quatre zones étudiées de la surface de l'acier doux C15 en immersion dans la solution NaOH 0,1 M: (a) et (d) $30\mu\text{m}^2$, (b) $20\mu\text{m}^2$ et (c) $10\mu\text{m}^2$.

Dans un deuxième temps, le suivi de réflectivité de la surface a été effectué lors d'un balayage de potentiel, tout en suivant l'évolution de la réflectivité en fonction du potentiel appliqué comme présenté figure III.21:

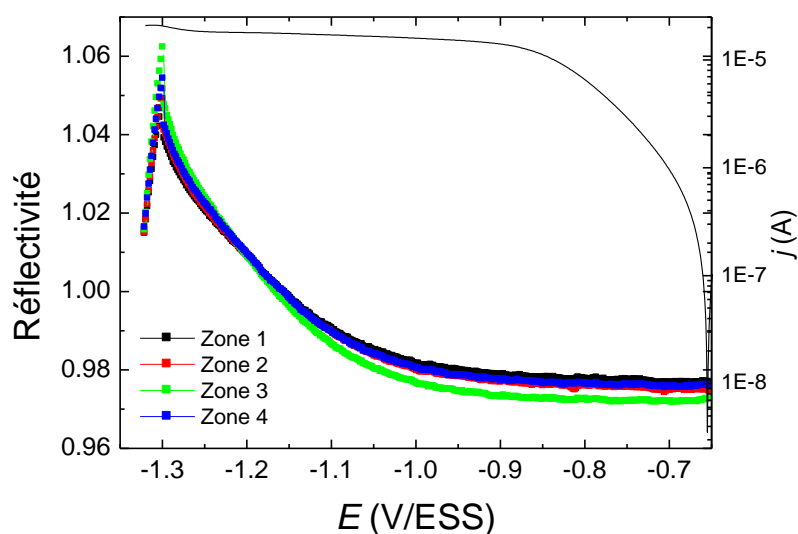


Figure III.21 : Suivi de la réflectivité de la surface d'une électrode d'acier doux C15 immergée en solution NaOH 0,1 M, par application d'une rampe de potentiel avec une vitesse de balayage $v = 1$ mV/s.

Le suivi du profil de réflectivité en fonction du potentiel nous permet de bien voir la réduction de la couche d'oxydes formée au potentiel libre de corrosion en fonction du potentiel cathodique appliqué. Ceci se traduit par l'augmentation de la réflectivité de la surface en fonction du potentiel. On peut aussi remarquer que dès l'arrêt de la polarisation, une formation instantanée de la couche d'oxydes est enregistrée *via* la chute de la réflectivité.

Des expériences additionnelles au cours desquelles les images ont été acquises après 60s de polarisation à différents potentiel, en polarisant l'électrode de -1,6 V/ESS jusqu'à -0,4 V/ESS nous ont permis de tracer l'évolution de l'épaisseur en fonction du potentiel appliqué comme présenté sur la figure III.22 :

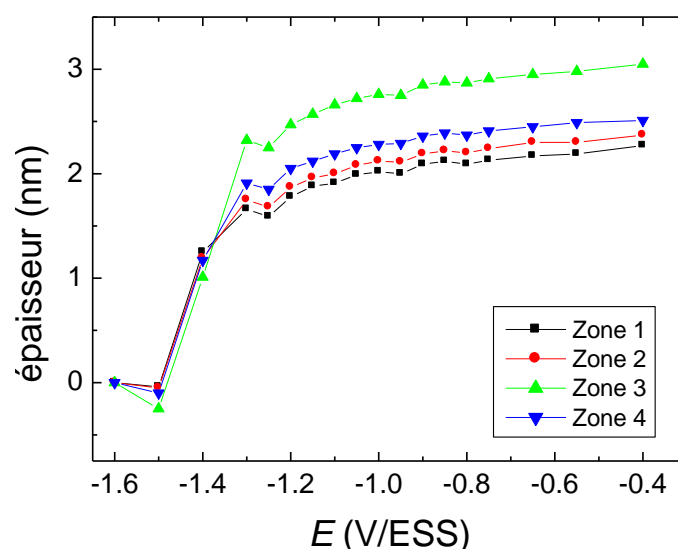


Figure III.22 : Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxydes en fonction du potentiel appliqué à l'électrode d'acier doux C15 en solution NaOH 0,1 M.

Au voisinage du potentiel de corrosion l'épaisseur de la couche d'oxydes est de l'ordre de 3 nm, cette valeur est en accord avec les résultats de l'analyse de surface par XPS (§ 1.3.2), en se déplaçant vers les potentiels de plus en plus cathodiques, une diminution de cette épaisseur est à noter. Cette valeur passe alors de 3 à 2 nm dans une gamme de potentiel de 800 mV. A partir de -1,3 V/ESS une brusque diminution de cette épaisseur est observée traduisant ainsi la réduction de cette couche d'oxydes. A partir de $E = -1,5$ V/ESS la surface est totalement dépourvue d'oxydes.

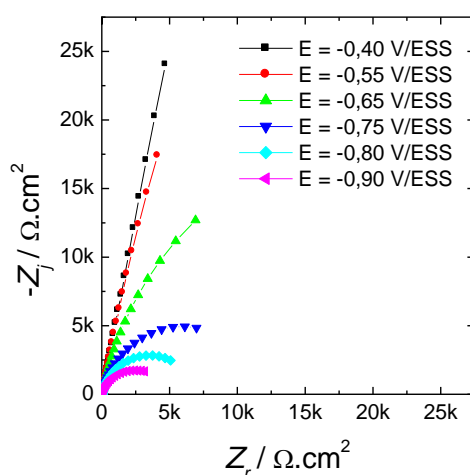
Ainsi ces résultats prouvent bien la présence d'une couche d'oxydes même à des potentiels assez cathodiques, ce qui induit la réduction de l'oxygène dissous sur une surface oxydée quand le potentiel est supérieur à -1,3 V/ESS, au-delà de ce potentiel la réduction se fait sur une surface nue (dépassivée).

Pour analyser ces résultats, nous avons fait l'hypothèse qu'il n'y pas de couche d'oxydes pour les potentiels les plus cathodiques. Une telle hypothèse est en accord avec les mesures d'impédance que l'on présentera dans ce qui suit et qui montrent que la capacité pour des potentiels $\leq -1,5$ V/ESS est une capacité de double couche.

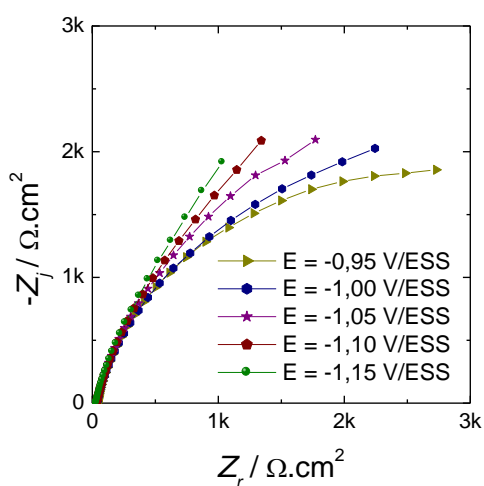
1.4.3. Diagrammes d'impédance électrochimique cathodiques

a. En conditions non-stationnaire et statique

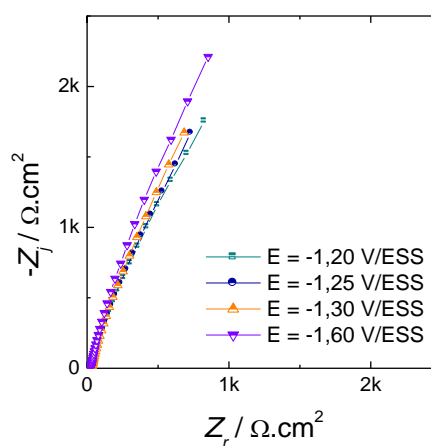
Les diagrammes d'impédance présentés sur la figure III.23 ont été obtenus après quelques minutes d'immersion en solution NaOH 0,1 M, en partant d'un potentiel cathodique de -1,6 V/ESS jusqu'au voisinage du potentiel de corrosion, et en conditions statiques. Notons que ces diagrammes d'impédance ont été obtenus lors des mesures de réflectivité de la surface, ce qui explique le choix des conditions expérimentales.



(a)



(b)



(c)

Figure III.23 : Diagrammes d'impédance de l'acier C15 en représentation de Nyquist, tracés au voisinage de E_{corr} et à différents potentiels cathodiques en solution NaOH 0,1 M. Nombre de points par décade: 12. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min.

Les différents diagrammes présentent une boucle capacitive de large diamètre au voisinage de E_{corr} . Lorsque le potentiel diminue de -0,40 jusqu'à -1,60 V/ESS, ce diamètre de boucle diminue jusqu'à $E = -0,90$ V/ESS, puis augmente en deçà de -0,90 V. L'analyse des diagrammes d'impédance montre que l'arc capacitif est aplati. Il peut ainsi être décrit par un CPE comme présenté lors de l'exploitation de la courbe de polarisation cathodique.

L'impédance anodique de la figure III.8 reflète la présence de la couche d'oxydes à la surface de l'électrode et est représentée ici par le modèle loi puissance (PLM) donné par l'éq.III.9. L'impédance cathodique, quant à elle, est représentée par une simple résistance de transfert de charge (correspondant à une cinétique tafélienne) et R_e est la résistance de l'électrolyte.

Comme cela a été déjà présenté lors du traitement des résultats d'impédance obtenus au potentiel de corrosion ainsi qu'à différents potentiels anodiques (§ 1.3.3), les impédances anodique et cathodique sont toujours en parallèle. L'influence de l'impédance anodique reflétant la présence d'une couche d'oxydes est non négligeable au voisinage du potentiel de corrosion et l'introduction du PLM est alors nécessaire quand $\lim_{f \rightarrow 0} Z_{PLM} \sim R_t^{O_2}$ ($R_t^{O_2}$ étant la résistance de transfert de charge représentant l'impédance cathodique au voisinage de E_{corr}). Pour des potentiels de plus en plus cathodiques la $\lim_{f \rightarrow 0} Z_{PLM} \gg R_t^{O_2}$, le PLM peut alors être remplacé par un simple CPE dont les paramètres sont relatifs soit à la couche d'oxydes, soit à la double couche. L'impédance cathodique correspondant à la réduction de l'oxygène dissous est représentée par différents modèles selon le potentiel appliqué. L'exploitation des résultats nous permet alors de mettre en évidence trois régions de potentiel bien distinctes:

- Entre le potentiel de corrosion et $E = -0,90$ V/ESS : l'allure des diagrammes ainsi que la valeur de la limite basse fréquence de l'impédance sont caractéristiques d'une surface couverte d'une couche d'oxydes. En conséquence, la réaction de réduction de l'oxygène dissous se déroule sur une surface oxydée, en accord avec les résultats de Vago *et al.* [38], qui ont montré que la réduction de l'oxygène dissous sur un matériau passivable se déroule simultanément à la réduction de la couche d'oxydes composée de Fe_3O_4 par exemple. De plus, dans ce domaine de potentiel on peut déduire à partir de l'allure de la courbe cathodique présentée figure III .18 que la réaction est totalement limitée par le

transfert de charge. De ce fait les résultats d'impédance peuvent être analysés en utilisant le circuit électrique équivalent présenté figure III.24, qui est identique à celui de la figure III.15(a) dans lequel la résistance de transfert de charge cathodique R_t^c est remplacée par $R_t^{O_2}$ (résistance relative à la réduction de l'oxygène dissous).

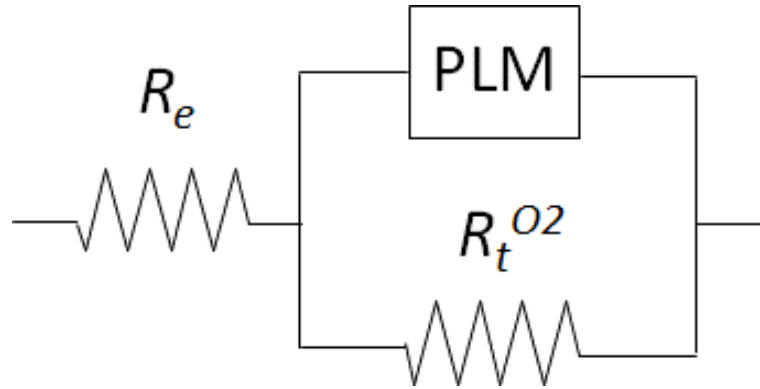


Figure III.24 : Circuit électrique équivalent modélisant le système acier doux / NaOH 0,1 M en conditions non stationnaire et statique, entre E_{corr} et -0,90 V/ESS, avec R_e la résistance d'électrolyte, $R_t^{O_2}$ la résistance de transfert de charge cathodique, et PLM l'impédance anodique donnée par le modèle loi puissance.

Ce circuit est composé de deux branches en série avec R_e la résistance d'électrolyte. L'impédance anodique reflétant la présence de la couche passive formée à la surface de l'acier est donnée par le PLM. Pour la procédure d'ajustement, les paramètres ρ_0 , et ρ_δ du PLM, ont été fixés aux valeurs obtenues lors de l'ajustement des diagrammes d'impédance anodiques ($8,31 \times 10^{13} \Omega.cm$ et $18,4 \Omega.cm$, respectivement ; voir § 1.3.3) ; ces paramètres sont donc supposés indépendants du potentiel. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.3.

E (V/ESS)	R_e ($\Omega.cm^2$)	$R_t^{O_2}$ ($\Omega.cm^2$)	α	δ_{ox} (nm)	C_{ox} ($\mu F/cm^2$)
-0,40	40	$1,4 \times 10^6$	0,90	2,8	3,8
-0,55	37	$3,4 \times 10^5$	0,90	2	5,3
-0,65	36	$4,5 \times 10^4$	0,88	2	5,3
-0,75	36	$1,1 \times 10^4$	0,88	2	5
-0,80	35	7×10^3	0,87	2,1	5

-0,90	34	4×10^3	0,85	2,1	5
-------	----	-----------------	------	-----	---

Tableau III.3 : Valeurs des paramètres du modèle présenté figure III.24 et de la capacité de couche d'oxydes en fonction du potentiel cathodique appliqué à l'électrode d'acier doux C15 en solution NaOH 0,1 M. conditions non stationnaire et statique ; $E_{corr} > E > -0,90$ V/ESS.

L'épaisseur de la couche d'oxydes est de l'ordre de quelques nanomètres, ce qui est en très bon accord avec les résultats de l'analyse de surface par réflectométrie. De plus sa valeur diminue bien en fonction du potentiel cathodique appliqué. Les valeurs de la capacité sont de l'ordre de quelques $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, en accord avec celles trouvées habituellement pour une capacité de couche d'oxydes, bien inférieures à celles de la capacité de double couche (quelques dizaines de $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ [23]). Ces valeurs augmentent bien avec le potentiel du fait de la diminution de l'épaisseur de la couche d'oxydes. La résistance de transfert de charge quant à elle diminue bien, reflétant ainsi la facilité de la réaction de réduction à se dérouler. Il est important de noter que la réduction de l'oxygène dissous seule ne se produit qu'une fois tous les oxydes à la surface réduits [27].

- Pour des potentiels $E \leq -0,95$ V/ESS : le diamètre de la boucle capacitive augmente lorsque le potentiel diminue. Dans cette gamme de potentiel, la réaction est soit sous régime mixte soit totalement limitée par le transport de matière. La réaction de réduction de l'oxygène dissous est alors sous contrôle diffusionnel d'où l'introduction de l'impédance de diffusion convection $Z_D^{O_2}$ en série avec la résistance de transfert de charge $R_t^{O_2}$, comme présentés sur la figure III.25.

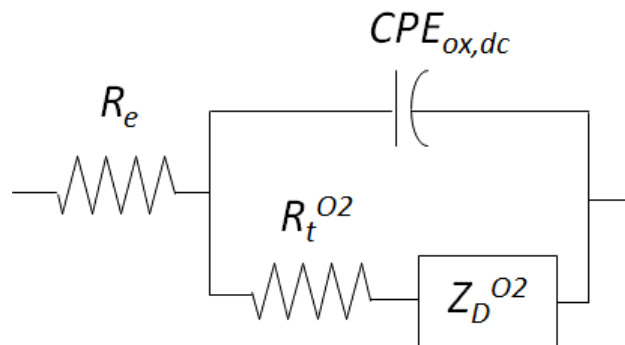


Figure III.25 : Circuits électriques équivalents permettant de modéliser le système acier doux / solution de référence NaOH 0,1 M avec R_e la résistance d'électrolyte, $R_t^{O_2}$ la résistance de transfert de charge cathodique, l'impédance de diffusion convection $Z_D^{O_2}$; l'impédance anodique est donnée par le CPE.

L'impédance de diffusion convection s'écrit sous la forme :

$$Z_D^{O_2}(\omega) = R_D \frac{\tan(\sqrt{j\omega \frac{\delta_N^2}{D}})}{\sqrt{j\omega \frac{\delta_N^2}{D}}} \quad \text{Eq.III.18}$$

Dans cette équation, R_D est un terme résistif correspondant à la résistance de diffusion, et δ_N l'épaisseur de la couche de diffusion selon le modèle de Nernst. D'un point de vue pratique, l'épaisseur de cette couche de diffusion peut être contrôlée en ajustant la vitesse de rotation d'une électrode tournante et Selon l'équation III.19 donnée par Tribollet *et al.* [36] elle peut être calculée selon :

$$\delta_{N,i} = \Gamma(4/3) \left(\frac{3}{a}\right)^{1/3} \frac{1}{Sc_i^{1/3}} \sqrt{\frac{\nu}{\Omega}} \quad \text{Eq.III.19}$$

avec

a : une constante utilisée pour l'expansion de la vélocité, égale à 0,51023 pour un fluide Newtonien;

ν : la viscosité cinématique égale à $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$;

Ω : vitesse de rotation de l'électrode $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

Dans notre cas la vitesse rotation est égale à 0, par conséquent l'équation III.19 ne peut être appliquée afin de remonter à la valeur de l'épaisseur de la couche de diffusion. L'application numérique de l'équation III.19, pour une vitesse de rotation de l'électrode égale à 150 tr/min, nous donne $\delta_N = 45 \text{ } \mu\text{m}$.

Selon la théorie de la diffusion convection de Levich, l'épaisseur de la couche de diffusion est fonction de $\Omega^{-1/2}$ et est donnée par :

$$\delta = 1,611 D^{1/3} \nu^{1/6} \Omega^{-1/2} \quad \text{Eq.III.20}$$

De même le courant limite de réduction est fonction de $\Omega^{1/2}$ et est donnée par :

$$i_L^c = -0,620 n F C_O^\infty D_O^{2/3} \nu^{-1/6} \Omega^{1/2} \quad \text{Eq.III.21}$$

Ainsi pour évaluer l'épaisseur de la couche de Nernst pour une vitesse de rotation nulle de l'électrode, on peut écrire que :

$$\frac{i_L(\Omega_{150})}{i_L(\Omega_0)} = \frac{\delta_N(\Omega_0)}{\delta_N(\Omega_{150})} \quad \text{Eq.III.22}$$

L'application numérique donne $\delta_N = 300 \mu\text{m}$. Cette valeur calculée nous permet de fixer ce paramètre lors de l'ajustement des résultats présentés dans le tableau III.4. Comme expliqué précédemment à partir de $E = -0,90 \text{ V/ESS}$, le PLM est remplacé par un simple CPE car $\lim_{f \rightarrow 0} Z_{PLM} \gg R_t^{O_2}$.

E (V/ESS)	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_t^c ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	α	Q ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^\alpha$)	δ_{ox} (nm)	C_{ox} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
-0,95	33	$3,8 \times 10^3$	0,85	$1,8 \times 10^{-4}$	2,0	5,3
-1,00	33	$3,7 \times 10^3$	0,85	$2,4 \times 10^{-4}$	1,8	6,0
-1,05	32	$4,5 \times 10^3$	0,85	$3,2 \times 10^{-4}$	1,3	8,2
-1,10	33	$4,9 \times 10^3$	0,85	$4,1 \times 10^{-4}$	1,0	10
-1,15	31	$6,8 \times 10^3$	0,84	$5,1 \times 10^{-4}$	1,0	10
-1,20	31	$6,9 \times 10^3$	0,84	$5,9 \times 10^{-4}$	0,9	12
-1,25	31	$7,7 \times 10^3$	0,84	$6,3 \times 10^{-4}$	0,8	13
-1,30	32	1×10^4	0,84	$6,6 \times 10^{-4}$	0,8	13

Tableau III.4 : Valeurs des paramètres du modèle présenté Figure III.24 et de la capacité de couche d'oxydes en fonction du potentiel appliqué à l'électrode d'acier doux C15 en solution NaOH 0,1 M.

La réduction de l'oxygène dissous se déroulant sur une surface oxydée, les paramètres du CPE sont reliés aux propriétés de la couche d'oxydes ce qui se traduit par une diminution de l'épaisseur de la couche sur ce domaine de potentiel. Ces résultats confirment bien la présence d'une couche d'oxydes même pour des potentiels assez cathodiques, de l'ordre de -1,3 V/ESS. En effet, sur ce domaine de potentiel, les valeurs de l'épaisseur sont en accord avec celles obtenues par réflectométrie.

La capacité de la couche d'oxydes, quant à elle, augmente bien, sa valeur devient surestimée à partir de $E = -1,10$ V/ESS. A partir de cette valeur que l'on a déjà identifiée comme étant le potentiel de transition entre une surface oxydée et une surface nue (§ 1.4.1), on peut déduire que dans notre cas, la surface est soit continue et donc complètement recouverte de couche d'oxydes (entre E_{corr} et $-1,05$) soit discontinue *i.e.* partiellement oxydée. Quand la surface est discontinue, et étant donné que le calcul est basé sur le fait que la couche d'oxydes est continue, l'augmentation de la capacité de la couche d'oxydes est induite par une fausse estimation de l'épaisseur de la couche, en d'autre terme, la valeur est entachée d'une erreur qu'il est difficile d'estimer correctement. Ces résultats rejoignent parfaitement ceux obtenus par Vago *et al.* [28]. Il faut également noter que la capacité de double couche peut également contribuer surestimer l'épaisseur de couche d'oxydes que cette gamme de potentiel. Remarquons enfin que quand la surface présente des discontinuité, celles-ci ne sont pas observables à l'échelle de la dizaines de μm^2 comme le montre les résultats de réflectivité.

Finalement pour des potentiels très cathodiques, la réaction de réduction de l'oxygène dissous se déroule sur une surface complètement dépassivée, et simultanément à la réduction de l'eau, ce qui rend l'exploitation des résultats assez compliquée. De plus, dans cette gamme de potentiels, l'origine du CPE n'est plus une distribution normale de constantes de temps au sein d'une couche d'oxydes mais une distribution surfacique de constantes de temps relative au transfert de charge cathodique (réduction de O_2 dissous). L'équation III.14 ne peut donc être appliquée mais plutôt l'équation de Brug [37] :

$$C_{dc} = Q^{1/\alpha} \left(R_e^{-1} + R_t^{c-1} \right)^{(\alpha-1)/\alpha} \quad \text{Eq.III.23}$$

Cette équation permet d'estimer la capacité équivalente associée au CPE C_{dc} à partir des paramètres CPE, α et Q , de la résistance d'électrolyte R_e et de la résistance de transfert de charge cathodique R_t^c . la valeur de cette dernière devient surestimée à cause de la complexité des réactions se déroulant simultanément à la surface.

E (V/ESS)	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_t^c ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	α	Q ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^\alpha$)	C_{dc} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
----------------	---	---	----------	---	---

-1,60	24	2×10^4	0,85	$5,4 \times 10^{-4}$	250
--------------	----	-----------------	------	----------------------	------------

Tableau III.5 : Valeurs des paramètres du modèle présenté Figure III.24 et de la capacité de double couche en fonction du potentiel appliqué à l'électrode d'acier doux C15 en solution NaOH 0,1 M.

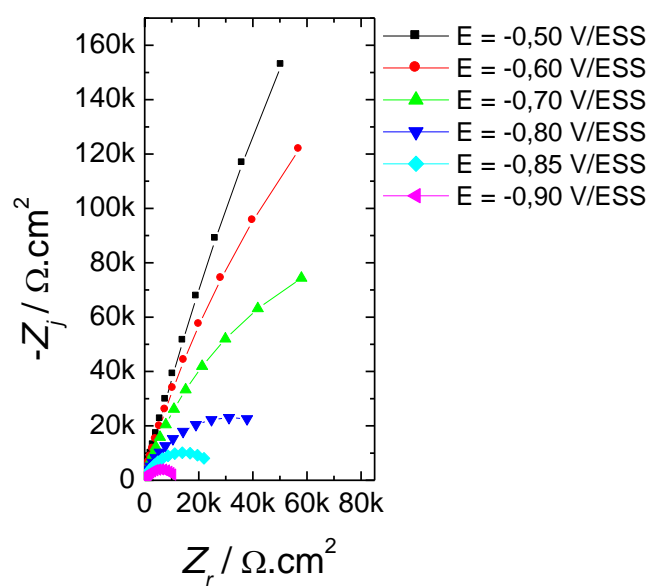
A partir des résultats d'impédance obtenus en condition statiques, on peut déduire que la réduction de l'oxygène dissous se déroule sur une surface oxydée ou nue selon le potentiel appliquée, ce résultat étant confirmé par les mesures de réflectométrie qui montrent la présence de couche d'oxydes jusqu'à des potentiels cathodiques de l'ordre de -1,3 V/ESS. De plus, l'exploitation de la courbe cathodique nous a permis de conclure quant à la cinétique de réduction de l'oxygène dépendant du potentiel. En effet, la réaction de réduction est soit sous contrôle de cinétique tafélienne au voisinage de E_{corr} , soit sous régime mixte, ou entièrement limitée par le transport de matière.

L'évolution des diagrammes d'impédance obtenus en condition stationnaire nous permet de mettre en évidence quatre domaines distincts de potentiel :

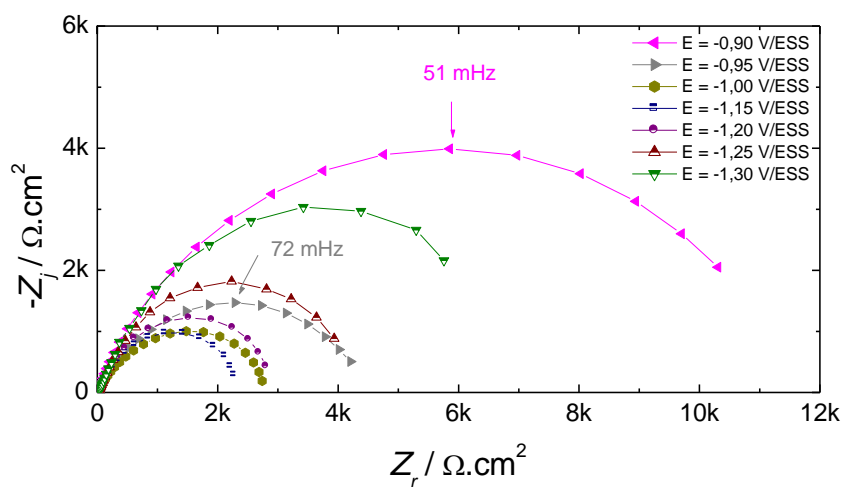
- Au voisinage du potentiel de corrosion : la réaction de réduction de l'oxygène dissous est accompagnée de la réaction de réduction de la couche d'oxydes. La réaction est alors totalement limitée par le transfert de charge.
- Entre le point d'inflexion (présent sur la courbe cathodique stationnaire) et le début du palier de réduction de l'oxygène dissous : la réaction se déroule sur une surface partiellement oxydée, dans ce domaine de potentiel la réaction est sous régime mixte.
- Le palier de réduction de l'oxygène dissous : la réaction se produit sur une surface totalement dépassivée. Par conséquent, elle est totalement contrôlée par le transport de matière.
- Au-delà du palier de réduction de l'oxygène dissous : la réaction de réduction de l'eau prend place mais sa complexité rend l'exploitation des résultats difficile.

b. En condition stationnaire et sous rotation de l'EDT

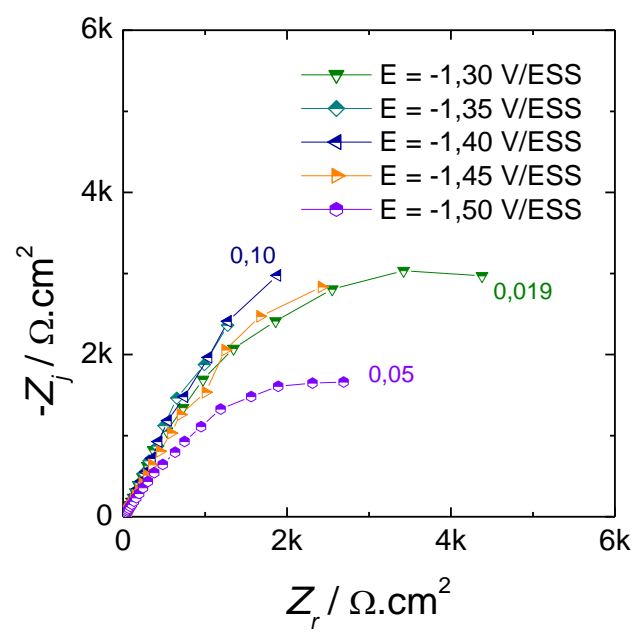
Les diagrammes d'impédance électrochimique de l'EDT d'acier doux C15 en solution NaOH 0,1 M ont été tracés à 150 tr/min en partant de -1,70 V/ESS jusqu'au voisinage de E_{corr} (obtenus lors du tracé de la courbe de polarisation cathodique stationnaire présentée sur la figure III.18). Ces différents diagrammes sont tracés dans le plan complexe (diagrammes de Nyquist) et en représentation de Bode (figure III.26).



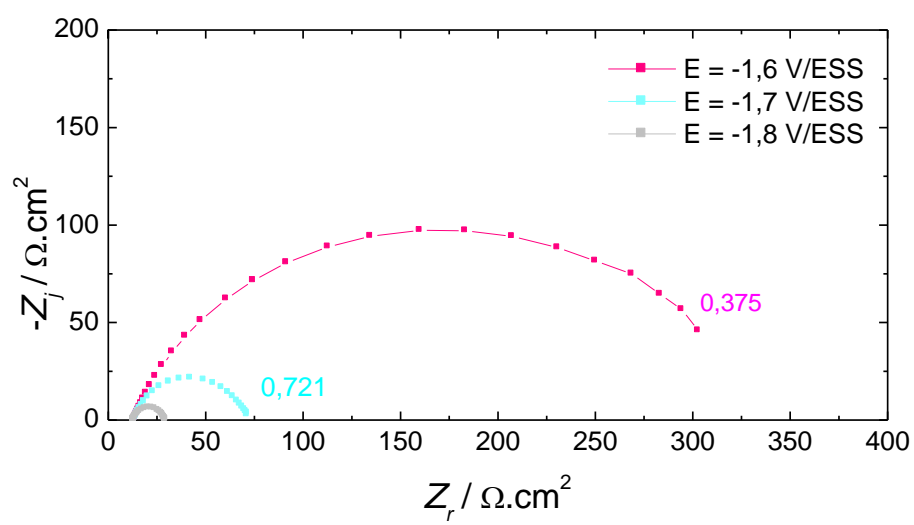
(a)



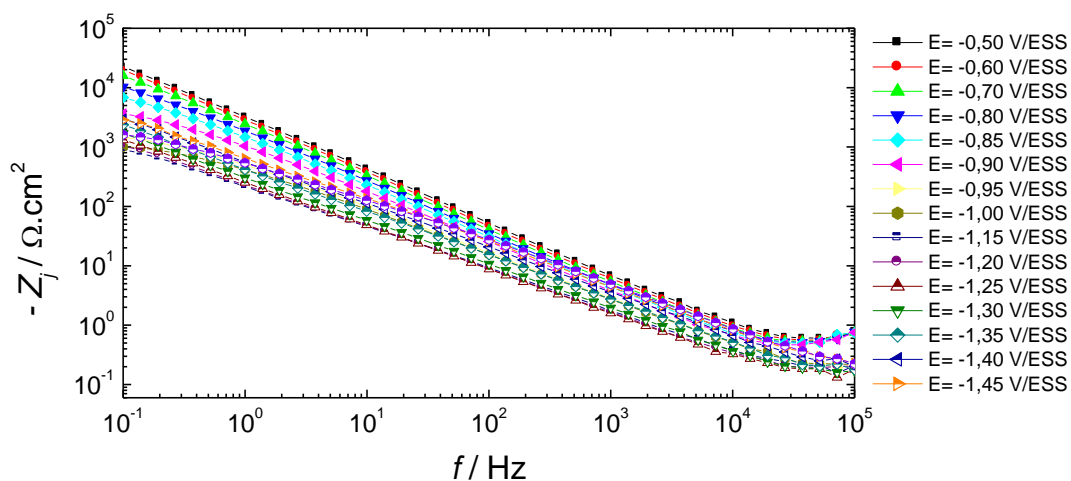
(b)



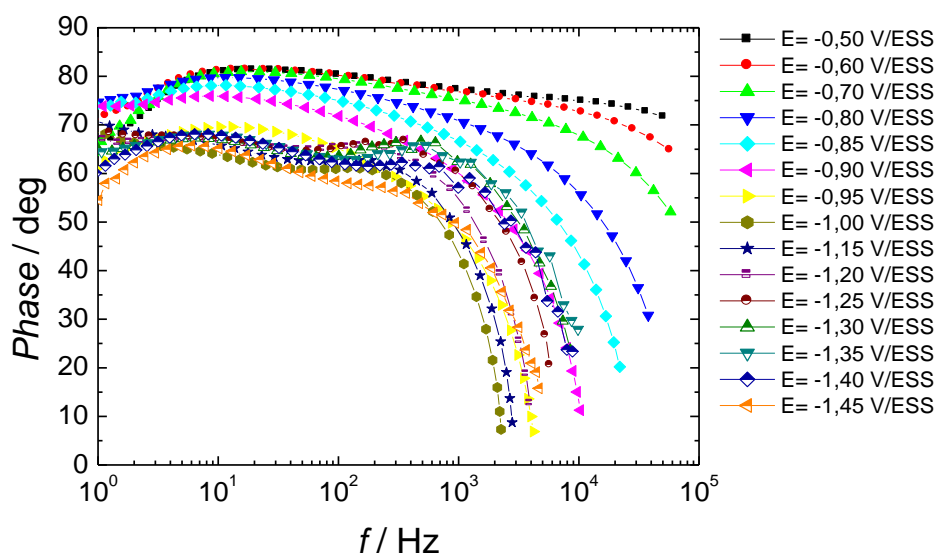
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure III.26 : Diagrammes d'impédance de l'acier C15, tracés au voisinage de E_{corr} et à différents potentiels cathodiques, en solution NaOH 0,1 M. (a),(b),(c) et (d) Représentation de Nyquist, (e) partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence, (f) représentation de Bode de la phase corrigée, 7 points par décade; $\Omega = 150$ tr/min.

Les diagrammes de Nyquist (figures III.26 (a-d)) présentent tous une boucle capacitive basse fréquence de diamètre élevé au voisinage de E_{corr} (i.e. -0,65 V/ESS), qui diminue avec le potentiel jusqu'à -1,10 V/ESS puis qui augmente par la suite entre -1,2 et -1,45 V/ESS

(correspondant au palier de réduction de O_2) et enfin chute pour $E \leq -1,5$ V/ESS (réduction de l'eau). La représentation de Bode de la phase (figure III.26(f)) révèle la présence d'une seule constante de temps au voisinage de E_{corr} et deux constantes de temps en deçà de -1,0 V/ESS. La représentation de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques (figure III.26(e)) met en évidence un comportement CPE haute fréquence.

Les résultats d'impédance présentés figure III.26 ont été analysés à l'aide des différents circuits équivalent présentés figure III.27.

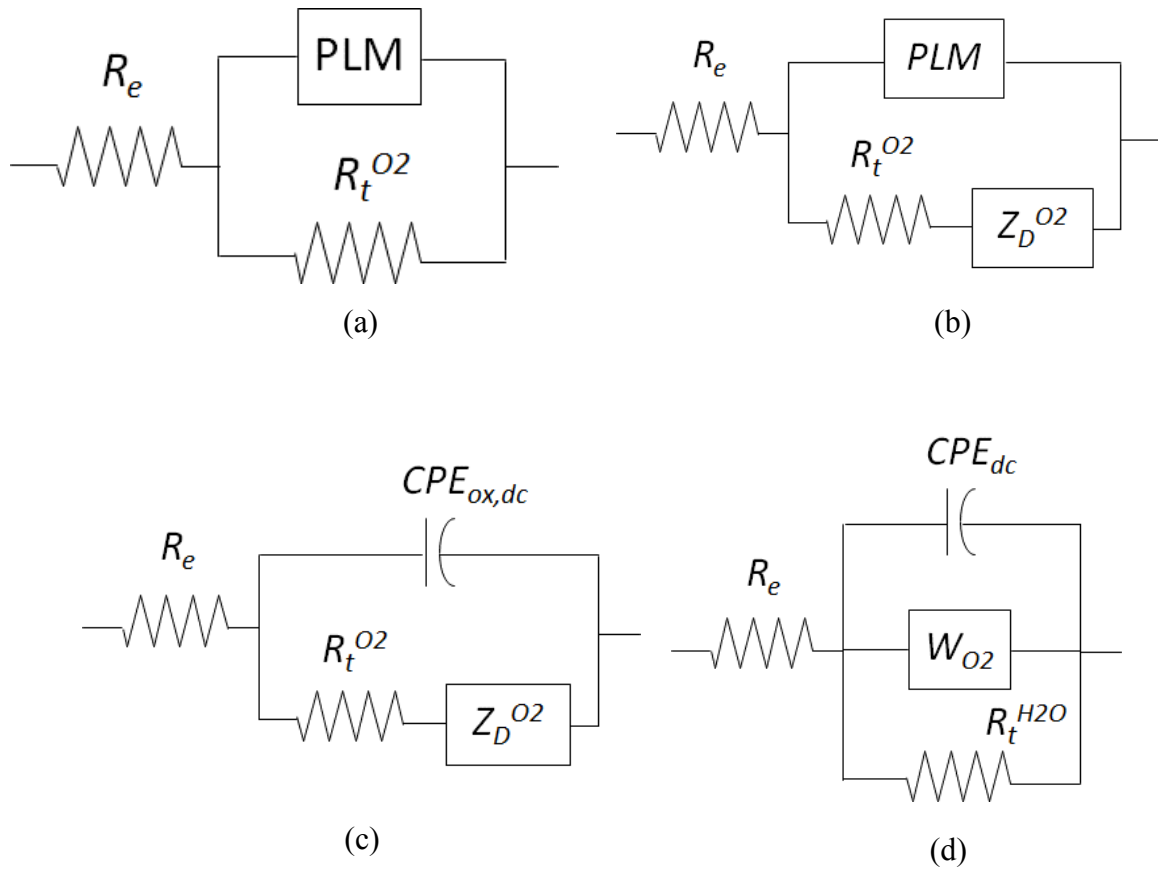


Figure III.27 : Circuits électriques équivalents utilisés pour modéliser le système acier doux / solution de référence NaOH 0,1 M avec R_e la résistance d'électrolyte, $R_t^{O_2}$ la résistance de transfert de charge cathodique, $Z_D^{O_2}$ l'impédance de diffusion convection, W_{O_2} l'impédance de Warburg, et PLM l'impédance anodique donnée par le modèle loi puissance.

- Entre E_{corr} et $E = -0,7$ V/ESS : le circuit (a) est utilisé, de façon analogue aux résultats obtenus en condition de non stationnarité. Ce circuit est composé de deux branches en série avec R_e la résistance d'électrolyte. L'impédance anodique est présentée par le PLM reflétant la présence de la couche passive. En parallèle l'impédance cathodique de la réaction de réduction de l'oxygène dissous est représentée par une simple résistance de transfert de charge (cinétique tafélienne). L'ajustement des résultats expérimentaux à l'aide de ce circuit équivalent nous permet ainsi de remonter aux paramètres du PLM à savoir l'épaisseur et la capacité de la couche d'oxydes. Les résultats de l'ajustement sont présentés figure III.28 et tableau III.6 :

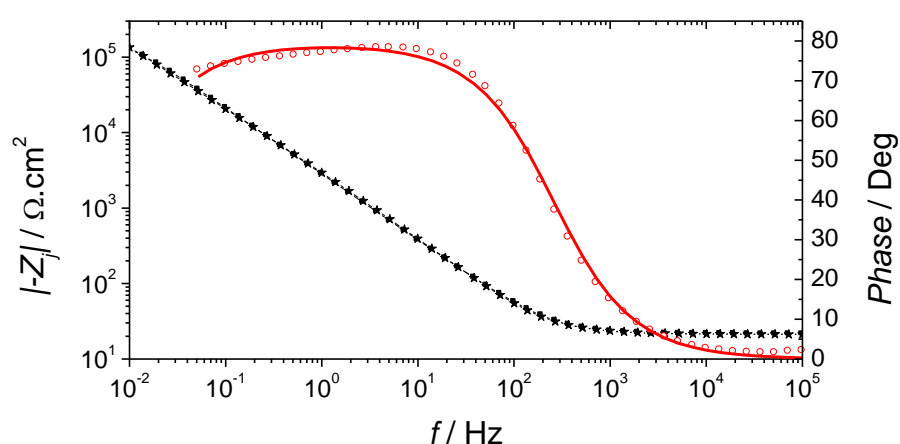


Figure III.28 : Courbes théoriques (trait plein) obtenue par ajustement du modèle de la Figure III.14 (b) au diagramme d'impédance expérimental (symboles) du système acier doux C15 / solution NaOH 0,1 M, obtenues à $E = -0,6$ V/ESS.

E (V/ESS)	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_t^{O_2}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	α	δ_{ox} (nm)	C_{ox} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
-0,5	22	$5,0 \times 10^6$	0,87	3,6	3,0
-0,6	21	$8,0 \times 10^5$	0,87	3,2	3,3
-0,7	20	$1,8 \times 10^5$	0,86	3,0	3,5

Tableau III.6 : Valeurs des paramètres du modèle présenté figure III.70 (b) et de la capacité de la couche d'oxydes en fonction du potentiel appliqué à l'électrode d'acier doux C15 en solution NaOH 0,1 M.

L'épaisseur de la couche d'oxydes diminue en fonction du potentiel appliqué, ce qui est en accord avec les résultats de réflectométrie présentés précédemment. La résistance de transfert de charge quant à elle diminue, traduisant l'influence de la surtension appliquée à l'électrode sur la cinétique de la réaction de réduction d'oxygène.

- Entre $E = -0,8$ et -1 V/ESS, le circuit présenté figure III.27 (b) est utilisé. Il est composé de deux branches en série avec R_e la résistance d'électrolyte. Le PLM modélisant la présence de la couche passive formée à la surface de l'acier et dont les paramètres sont relatifs à la couche d'oxydes. En parallèle la réaction de réduction de l'oxygène dissous étant une réaction limitée par la diffusion, l'impédance de diffusion convection $Z_D^{O_2}$ en série avec une résistance de transfert de charge $R_t^{O_2}$ est utilisée. La réaction de réduction de l'oxygène étant sous contrôle de cinétique mixte, l'impédance de diffusion convection introduite est donnée par l'eq.III.12. R_D est un terme résistif correspondant à la résistance de diffusion, et δ_N l'épaisseur de la couche de diffusion selon le modèle de Nernst. Comme présenté précédemment le calcul de l'épaisseur de la couche de diffusion dépend de la vitesse de rotation de l'électrode. Dans notre cas la vitesse de rotation est de 150 tr/min, et l'application numérique de l'équation III.13 nous permet de déterminer $\delta_N = 45$ μm . Cette valeur calculée nous permet de fixer ce paramètre lors de l'ajustement. Les résultats ainsi obtenus sont présentés figure III.29 et tableau III.7

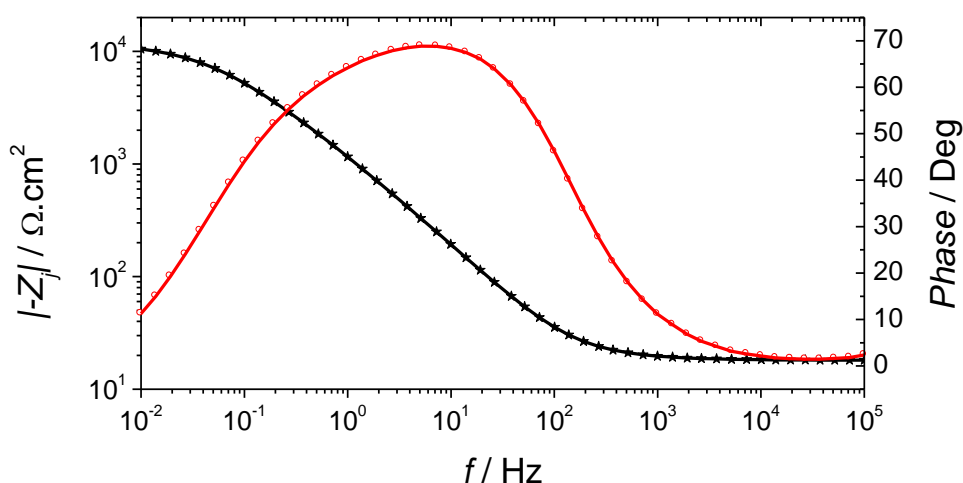


Figure III.29 : Courbes théoriques (trait plein) obtenues par ajustement du modèle de la figure III.14 (b) au diagramme d'impédance expérimental (symboles) du système acier doux C15/ solution NaOH 0,1 M, obtenues à $E = -0,85$ V/ESS.

E (V/ESS)	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	α	δ (nm)	R_D ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_t^{O_2}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{ox} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
-0,8	20,0	0,87	2,5	$2,9 \times 10^4$	$1,2 \times 10^4$	4,2
-0,85	19,0	0,86	2,5	$1,4 \times 10^4$	$6,2 \times 10^3$	4,2
-0,9	18,2	0,84	3,2	$5,7 \times 10^3$	$4,3 \times 10^3$	3,3
-1,0	17,2	0,77	6,5	$1,1 \times 10^3$	$1,7 \times 10^3$	1,6

Tableau III.7 : Valeurs des paramètres du modèle présentés figure III.20 (b) et de la capacité de la couche d'oxydes en fonction du potentiel appliqué à l'électrode d'acier doux C15 en solution NaOH 0,1 M.

Ces résultats montrent une diminution de l'épaisseur de la couche d'oxydes en fonction du potentiel appliqué. A partir de $E = -0,9$ V/ESS, on observe une évolution anormale du paramètre α ainsi que de l'épaisseur de la couche d'oxydes, ce qui se traduit par une valeur faussée de la capacité. En effet, comme expliqué précédemment l'épaisseur est estimée en supposant la surface totalement recouverte par la couche d'oxydes, ce qui n'est pas le cas quand le potentiel devient de plus en plus cathodique. De plus, ce potentiel correspond au point d'inflexion déterminé à partir de la courbe de polarisation cathodique, qui est le potentiel de transition entre surface oxydée et surface partiellement oxydée.

➤ À partir de $E \leq -0,9$ V/ESS, la surface ne peut plus être supposée continue (complètement recouverte d'une couche d'oxydes). De plus, l'exploitation des résultats d'impédance devient de plus en plus compliquée du fait que dans ce domaine de potentiel, la réduction de l'oxygène dissous se fait sur une surface hétérogène (partiellement oxydée). Pour l'instant aucune solution n'a été trouvée pour remédier à ce problème. Le deuxième problème rencontré lors du traitement des données obtenues dans ce domaine de potentiel est que la résistance de transfert de charge ne peut être définie. En effet, sur cette gamme de potentiel, l'origine du CPE n'est pas une distribution normale de constantes de temps au sein d'une couche d'oxydes mais une distribution surfacique de constantes de temps relative au transfert de charge cathodique (réduction de O_2 dissous). L'équation III.14 ne peut donc être appliquée mais plutôt l'Eq.III.23, ce qui permet d'estimer la capacité équivalente associée au CPE, C_{eff} à partir des paramètres CPE, α et Q , de la résistance d'électrolyte R_e et de la résistance de transfert de charge cathodique R_t^c . Dans notre cas, la difficulté est de remonter à R_t^c . En effet, pour $E \leq -0,9$ V/ESS, la réaction de réduction de l'oxygène dissous est soit en régime de

cinétique mixte, soit purement limitée par le transport de matière (sur le palier de courant). Par conséquent, le diamètre de la boucle capacitive observée sur la figure III.18 est égal à $R_t^c + R_D$ (R_D : terme résistif compris dans l'impédance de diffusion convection). Dans tous les cas, $1/R_t^c$ n'est pas négligeable devant $1/R_e$ dans l'équation III.14.

Pour remédier à ce problème nous avons estimé les valeurs limites de la résistance de transfert de charge et du terme résistif R_D (le développement mathématique des équations est présenté dans l'annexe 4) ce qui nous a permis d'écrire :

$$R_t^{O_2} = R_t^{O_2} (\text{lim}) + R_t^{O_2} (\text{cinétique}) \quad \text{Eq.III.20}$$

$$\text{avec } R_t^{O_2} = \frac{1}{i_{\text{lim}}} \frac{1}{b_c} \quad \text{Eq.III.21}$$

$$\text{et } R_t^{O_2} (\text{cinétique}) = \frac{1}{nFSk^0 b_c C^\infty \exp(-b_c V)} \quad \text{Eq.III.22}$$

$R_t^{O_2} (\text{lim})$ peut ainsi être déterminée graphiquement, en prenant $i_{\text{lim}} = i_{\text{palier de diffusion}} = 3,3 \times 10^{-4}$ avec $b_c = 2,303 \times \text{pente de Tafel}$. L'application numérique nous permet de calculer $R_t^{O_2} (\text{lim})$ qui est égal à $182 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et qui peut ainsi être fixé lors de l'ajustement afin de remonter à la valeur de $R_t^{O_2} (\text{cinétique})$.

De la même manière, le terme résistif de l'impédance de Warburg R_D peut être estimé à partir de la résistance de polarisation qui est égale à la somme de $R_t^{O_2} + R_D$:

$$R_p = R_t^{O_2} \left(1 + \frac{\delta}{D} k^0 \exp(-b_c V) \right) \quad \text{Eq.III.23}$$

En introduisant l'expression de $R_t^{O_2}$ on déduit que

$$R_D = R_t^{O_2} \frac{\delta}{D} k^0 \exp(-b_c V) \quad \text{Eq.III.24}$$

$$R_D = R_t^{O_2} \lim \left(1 + \frac{k^0 \delta \exp(-b_c V)}{D} \right) \quad \text{Eq.III.25}$$

avec

$$R_t^{O_2}(\text{lim}) = R_t^{O_2} \left(\frac{\delta}{D} \exp(-b_c V) \right) \quad \text{Eq.III.26}$$

Les ajustements des résultats d'impédance électrochimique ont été fait à l'aide du logiciel Simad[®] développé au LISE, ce logiciel a le grand avantage de nous permettre de modifier les paramètres du circuit équivalent utilisé. Ainsi l'équation III.27 correspondant au terme lié à la diffusion peut être introduite sous la forme :

$$Z_D(\omega) = (R_t^{O_2}(\text{lim}) + R_D) \frac{\tan(\sqrt{j\omega \frac{\delta^2 N}{D}})}{\sqrt{j\omega \frac{\delta^2 N}{D}}} \quad \text{Eq.III.27}$$

Les résultats obtenus en utilisant le circuit équivalent figure III.27(c) sont présentés tableau III.8 :

E (V/ESS)	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	α	Q ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^\alpha$)	R_D ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_t^{O_2}$ cinétique ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_t^{O_2}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dc} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
-0,90	18	0,84	$1,6 \times 10^{-4}$	$5,2 \times 10^3$	$4,0 \times 10^3$	$4,1 \times 10^3$	52
-0,95	17	0,78	$3,5 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^3$	$2,2 \times 10^3$	$2,3 \times 10^3$	82
-1,00	17	0,77	$4,1 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^3$	$1,6 \times 10^3$	$1,8 \times 10^3$	92
-1,15	16	0,75	$7,7 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^3$	$7,8 \times 10^{-8}$	182	172
-1,20	16	0,76	$7,4 \times 10^{-4}$	$3,4 \times 10^3$	$1,3 \times 10^{-13}$	182	177
-1,25	15	0,77	$7,0 \times 10^{-4}$	$4,9 \times 10^3$	$1,8 \times 10^{-13}$	182	176
-1,30	15	0,76	$6,3 \times 10^{-4}$	$9,2 \times 10^3$	$1,5 \times 10^{-11}$	182	140
-1,35	14	0,75	$4,7 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^4$	189	371	88
-1,40	14	0,75	$3,5 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^4$	541	730	59
-1,45	14	0,77	$2,3 \times 10^{-4}$	$7,1 \times 10^3$	163	345	40

Tableau III.8 : Valeurs des paramètres du modèle présenté figure III.27(b) et de la capacité de double couche en fonction du potentiel appliqué à l'électrode d'acier doux C15 en solution NaOH 0,1 M.

Pour un potentiel compris entre -0,9 et -1 V/ESS, une diminution de la valeur de α accompagnée d'une augmentation de la valeur de Q traduisent la réduction de la couche d'oxydes formée à la surface de l'électrode d'acier. La capacité globale calculée est donc attribuée à une capacité de double couche dont la valeur augmente en fonction du potentiel. La résistance de transfert de charge diminue bien quand le potentiel augmente en accord avec l'éq.III.22.

Quand le potentiel $E \leq -1,15$ V/ESS, correspondant au palier de réduction de l'oxygène dissous, deux domaines de potentiel sont à distinguer :

- $-1,30 \text{ V/ESS} \leq E \leq -1,10 \text{ V/ESS}$: une brusque diminution de la résistance de transfert de charge correspondant à la réduction de l'oxygène dissous est à noter, sa valeur devient égale à la valeur limite calculée. Une augmentation du terme résistif de l'impédance de diffusion convection R_D est aussi à noter en accord avec l'éq.III.24. Dans ce domaine de potentiel, la valeur de la capacité de double couche calculée est anormalement élevée par rapport aux valeurs généralement trouvées. Néanmoins, Vago *et al.*[28] ont déduit des valeurs de capacité de double couche allant jusqu'à $500 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ et ils ont attribué l'incertitude du calcul à la rugosité non maîtrisée de la surface dans ce domaine de potentiel, étant donnée la non stabilité des oxydes à ces potentiels cathodiques. Dans notre cas les valeurs mesurées de la capacité de double couche sont environ 3 fois plus grande que celle obtenus habituellement, et la prise en compte de la rugosité pourrait être une explication.

- Pour les potentiels $E \leq -1,35$ V/ESS la surface est totalement dépourvue d'oxydes et la réaction de réduction de l'oxygène dissous peut alors se dérouler sur une surface totalement accessible (nue). On retrouve alors des valeurs de capacité de double couche de l'ordre de quelques dizaines de $\mu\text{F}/\text{cm}^2$.

➤ Pour des potentiels $\leq -1,5$ V/ESS la réaction de réduction de l'oxygène dissous est superposée à la réaction de réduction de l'eau d'où l'introduction de l'impédance de Warburg déjà présentée (§ chapitre II) à la place de l'impédance de diffusion convection. Aussi, la résistance de transfert de charge $R_t^{O_2}$ est négligée. En conséquence, le modèle de la figure 27(d) est utilisé et les différents paramètres sont évalués comme présentés tableau III.9.

E (V/ESS)	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^\alpha$)	α	$R_t^{H_2O}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dc} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
-1,5	13,0	$3,5 \times 10^{-4}$	0,70	$1,3 \times 10^4$	35
-1,6	13,4	$2,2 \times 10^{-4}$	0,76	333	34
-1,7	13,5	$2,1 \times 10^{-4}$	0,80	60	46

Tableau III.9 : Valeurs des paramètres du modèle présenté figure III.20 (d) et de la capacité de double couche en fonction du potentiel appliqué à l'électrode d'acier doux C15 en solution NaOH 0,1 M.

La capacité de double couche obtenue est de l'ordre de quelques dizaines de $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Sa valeur augmente quand le potentiel devient de plus en plus cathodique. La résistance de transfert de charge correspondant à la réaction de réduction de l'eau, quant à elle, diminue bien avec le potentiel.

Dans cette partie, les mesures électrochimiques dans le domaine cathodique ont été obtenues en conditions statique et non stationnaire mais aussi en condition stationnaire et en utilisant une électrode à disque tournant. Tout d'abord, le couplage des mesures électrochimiques et des mesures de réflectométrie nous a permis de mettre en évidence la présence d'une couche d'oxydes à des potentiels très cathodiques jusqu'à -1,3 V/ESS. Le travail en condition non stationnaire a conduit à une couche d'oxydes dans une gamme de potentiel plus importante, puisqu'il est connu que la dissolution des oxydes formés à la surface de l'acier est un processus long. Ces mesures couplées nous ont aussi permis de connaître l'épaisseur de cette couche d'oxydes et d'estimer un potentiel de transition entre couche oxydée et couche partiellement oxydée voire nue. Avec un léger décalage en potentiel, ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus en condition stationnaire et en utilisant une EDT.

Conclusions

Dans un béton sain (non carbonaté), l'alcalinité de la solution interstitielle contenue dans les pores du béton engendre la formation d'une couche d'oxydes et/ou d'hydroxydes de fer sur la surface des armatures, les protégeant ainsi contre la corrosion. Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés au comportement électrochimique d'un acier doux C15 dans une solution de référence NaOH 0,1 M, à pH 13, simulant l'environnement basique des armatures métalliques.

Le tracé de courbes de polarisation stationnaires avec différentes vitesses de balayage nous a permis de mettre en évidence l'importance des mesures électrochimiques stationnaires. Il a ainsi été montré qu'un état stationnaire n'est atteint qu'au bout d'une soixantaine d'heures d'immersion au potentiel de corrosion, montrant que les courbes de polarisation anodiques stationnaires doivent être tracées point par point et non pas en utilisant une vitesse de balayage même aussi faible que 0,1 mV/s. Il a de plus été montré que la densité de courant passif stationnaire j_{stat} est 2 décades plus faible comparée à la densité de courant passif enregistrée en réalisant un balayage de potentiel à 0,5 mV/s.

- Domaine anodique :

La courbe anodique tracée après 60 heures d'immersion présente un large palier de courant de l'ordre de 45 nA.cm^{-2} qui peut être extrapolé jusqu'à E_{corr} . Ainsi, la densité de courant de corrosion j_{corr} est égale à j_{stat} . Ce palier est suivi d'une augmentation de courant correspondant au domaine transpassif. Ce palier de courant est caractéristique d'un état passif de l'électrode, traduisant la présence d'une couche d'oxydes protectrice et en général compacte à la surface de l'acier.

Le couplage des analyses de surfaces par XPS et les diagrammes d'impédance électrochimique tracés au potentiel de corrosion et à potentiels anodiques montrent la présence d'une couche passive sur la surface de l'acier. Cette couche est majoritairement formée de Fe^{3+} et son épaisseur est de l'ordre de quelques nanomètres. Cette épaisseur augmente en fonction du potentiel anodique appliqué.

Les profils de résistivité tracés pour différents potentiels anodiques sont similaires pour tous les potentiels appartenant au palier de passif avec un léger glissement vers des valeurs plus faibles au centre de la couche pour le profil calculé à $E = 0,1$ V/ESS. Ces profils nous permettent de déduire qu'une partie importante des propriétés protectrices de la couche d'oxydes sont reliées à une couche interne proche de l'interface.

- Domaine cathodique :

Du côté cathodique, l'analyse couplée des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance met en évidence la complexité de la réaction de réduction de l'oxygène dissous qui se déroule soit sur une surface oxydée, soit sur une surface nue, en fonction du potentiel appliqué.

En effet l'exploitation des diagrammes d'impédance ont permis de mettre en évidence quatre domaines distincts de potentiel :

- Au voisinage du potentiel de corrosion : la réaction de réduction de l'oxygène dissous est accompagnée de la réaction de réduction de la couche d'oxydes. La réaction est alors totalement limitée par le transfert de charge.
- Entre le point d'inflexion et le début du palier de réduction de l'oxygène dissous : la réaction se déroule sur une surface partiellement oxydée, dans ce domaine de potentiel la réaction est sous régime mixte.
- Le palier de réduction de l'oxygène dissous : la réaction se produit sur une surface totalement dépassivée. Et est totalement contrôlée par le transport de matière.
- Au-delà du palier de réduction de l'oxygène dissous : la réaction de réduction de l'eau prend place mais sa complexité liée au couplage des différentes réactions rend l'exploitation des résultats difficile.

Les analyses de surfaces par réflectométrie, viennent compléter les conclusions tirées des résultats électrochimiques. Ainsi la présence de la couche d'oxydes sur la surface de l'acier au cours de la réduction de l'oxygène dissous est prouvée par une mesure *in situ* de la réflectivité de l'échantillon en fonction du potentiel appliquée à l'électrode.

Références

1. Volpi, E.; Olietti, A.; Stefanoni, M.; Trasatti, S. P., Electrochemical characterization of mild steel in alkaline solutions simulating concrete environment. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2015**, *736*, 38-46.
2. Abd El Haleem, S. M.; Abd El Wanees, S.; Abd El Aal, E. E.; Diab, A., Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel II. Role of some anions in the initiation and inhibition of pitting corrosion of steel in Ca(OH)(2) solutions. *Corrosion Science* **2010**, *52* (2), 292-302.
3. Levich, V. G., *Physicochemical Hydrodynamics*. Englewood Cliffs, NJ, Vol. 72.
4. Deslouis, C.; Gil, O.; Tribollet, B.; Vlachos, G.; Robertson, B., oxygen as a tracer for measurements of steady and turbulent flows. *Journal of Applied Electrochemistry* **1992**, *22* (9), 835-842.
5. *CRC Handbook of chemistry and Physics*. 1994-1995.
6. Carnot, A. Mécanismes de corrosion des aciers constitutifs des moules pour les bétons, en présence d'un agent de démoulage. Thèse Université Paris 6, 2003.
7. Sagoe-Crentsil, K. K.; Glasser, F. O., Steel in concrete. Part II: Electron microscopy analysis. *Magazine of Concrete Research* **41**, 1989; Vol. 213-220.
8. Ghods, P.; Isgor, O. B.; McRae, G.; Miller, T., The effect of concrete pore solution composition on the quality of passive oxide films on black steel reinforcement. *Cement & Concrete Composites* **2009**, *31* (1), 2-11.
9. Huang, V. M.-W.; Vivier, V.; Orazem, M. E.; Pebere, N.; Tribollet, B., The apparent constant-phase-element behavior of an ideally polarized blocking electrode - A global and local impedance analysis. *Journal of the Electrochemical Society* **2007**, *154* (2), C81-C88.
10. Roux, S.; Bur, N.; Ferrari, G.; Tribollet, B.; Feugeas, F., Influence of a biopolymer admixture on corrosion behaviour of steel rebars in concrete. *Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion* **2010**, *61* (12), 1026-1033.
11. Ghods, P.; Isgor, O. B.; McRae, G. A.; Cu, G. P., Electrochemical investigation of chloride-induced depassivation of black steel rebar under simulated service conditions. *Corrosion Science* **2010**, *52* (5), 1649-1659.
12. Orazem, M. E.; Pébère, N.; Tribollet, B., Enhanced graphical representation of electrochemical impedance data. *Journal of the Electrochemical Society* **2006**, *153* (4), B129-B136.
13. Hirschorn, B.; Orazem, M. E.; Tribollet, B.; Vivier, V.; Frateur, I.; Musiani, M., Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films II. Applications. *Journal of the Electrochemical Society* **2010**, *157* (12), C458-C463.
14. Rodriguez, P.; Ramirez, E.; Gonzalez, J. A., Methods for studying corrosion in reinforced concrete. *Magazine of Concrete Research* **1994**, *46* (167), 81-90.
15. Carnot, A.; Frateur, I.; Marcus, P.; Tribollet, B., Corrosion mechanisms of steel concrete moulds in the presence of a demoulding agent. *Journal of Applied Electrochemistry* **2002**, *32* (8), 865-869.
16. Yang, W. P.; Costa, D.; Marcus, P., Resistance to pitting and chemical-composition of passive films of a Fe-17%-Cr alloy in chloride- containing acid-solution. *Journal of the Electrochemical Society* **1994**, *141* (10), 2669-2676.
17. Hirschorn, B.; Orazem, M. E.; Tribollet, B.; Vivier, V.; Frateur, I.; Musiani, M., Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films I. Theory. *Journal of the Electrochemical Society* **2010**, *157* (12), C452-C457.
18. Frateur, I.; Lartundo-Rojas, L.; Methivier, C.; Galtayries, A.; Marcus, P., Influence of bovine serum albumin in sulphuric acid aqueous solution on the corrosion and the passivation of an iron-chromium alloy. *Electrochimica Acta* **2006**, *51* (8-9), 1550-1557.

19. Maurice, M.; Yang, W. P.; Marcus, P., XPS and STM Study of Passive Films Formed on Fe-22Cr(110) Single-Crystal Surfaces. *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, *143*, 1182-1200.
20. Hara, N.; Sugimoto, K., *Properties of high purity Fe-Cr alloy*. Research Committee for high purity Fe-Cr alloys, Specific Fundamental Research Division. Iron and Steel Institute of Japan, 1995.
21. Haupt, S.; Calinski, C.; Collisi, U.; Hoppe, H. W.; Speckmann, H. D.; Strehblow, H. H., Surface and interface analysis. 1986; Vol. 357, p 9.
22. Haupt, S.; Strehblow, H. H., A combined surface analytical and electrochemical study of the formation of passive layers on fe/cr alloys in 0.5 m h₂so₄. *Corrosion Science* **1995**, *37* (1), 43-54.
23. Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochimie: Principes, Méthodes, Applications*. 1983.
24. Ghods, P.; Isgor, O. B.; Brown, J. R.; Bensebaa, F.; Kingston, D., XPS depth profiling study on the passive oxide film of carbon steel in saturated calcium hydroxide solution and the effect of chloride on the film properties. *Applied Surface Science* **2011**, *257* (10), 4669-4677.
25. Gunay, H. B.; Ghods, P.; Isgor, O. B.; Carpenter, G. J. C.; Wu, X., Characterization of atomic structure of oxide films on carbon steel in simulated concrete pore solutions using EELS. *Applied Surface Science* **2013**, *274*, 195-202.
26. Yeager, E., Dioxygen electrocatalysis - mechanisms in relation to catalyst structure. *Journal of Molecular Catalysis* **1986**, *38* (1-2), 5-25.
27. Calvo, E. J.; Schiffrin, D. J., The electrochemical reduction of oxygen on passive iron in alkaline-solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1988**, *243* (1), 171-185.
28. Vago, E. R.; Calvo, E. J.; Stratmann, m., electrocatalysis of oxygen reduction at well-defined iron-oxide electrodes. *Electrochimica Acta* **1994**, *39* (11-12), 1655-1659.
29. Stratmann, M.; Muller, J., the mechanism of the oxygen reduction on rust-covered metal substrates. *Corrosion Science* **1994**, *36* (2), 327-359.
30. Jovancicevic, V.; Bockris, J. O., the mechanism of oxygen reduction on iron in neutral solutions. *Journal of the Electrochemical Society* **1986**, *133* (9), 1797-1807.
31. Zecevic, S.; Drazic, D. M.; Gojkovic, S., Oxygen reduction on iron: Part III. An analysis of the rotating disk-ring electrode measurements in near neutral solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **23 June 1989**, *265* (1-2), 179-193.
32. Gojkovic, S. L.; Zecevic, S. K.; Obradovic, M. D.; Drazic, D. M., Oxygen reduction on a duplex stainless steel. *Corrosion Science* **1998**, *40* (6), 849-860.
33. Le Bozec, N.; Compere, C.; L'Her, M.; Laouenan, A.; Costa, D.; Marcus, P., Influence of stainless steel surface treatment on the oxygen reduction reaction in seawater. *Corrosion Science* **2001**, *43* (4), 765-786.
34. Vago, E. R.; Calvo, E. J., Oxygen electro-reduction on iron-oxide electrodes .3. heterogeneous catalytic h₂o₂ decomposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, *388* (1-2), 161-165.
35. Gojkovic, S. L.; Zecevic, S. K.; Drazic, D. M., Oxygen reduction on iron .7. Temperature dependence of oxygen reduction on passivated iron in alkaline solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, *399* (1-2), 127-133.
36. Orazem, M. E.; Tribollet, B., *Electrochemical impedance spectroscopy*. John Wiley & sons, Inc., Hoboken, New Jersey.: 2008.
37. Hirschorn, B.; Orazem, M. E.; Tribollet, B.; Vivier, V.; Frateur, I.; Musiani, M., Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. *Electrochimica Acta* **2010**, *55* (21), 6218-6227.

38. Vago, E. R.; Calvo, E. J., Electrocatalysis of oxygen reduction at Fe_3O_4 oxide electrodes in alkaline-solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1992**, 339 (1-2), 41-67.
11. Yeager, E., Dioxygen electrocatalysis - mechanisms in relation to catalyst structure. *Journal of Molecular Catalysis* **1986**, 38 (1-2), 5-25.
12. Gojkovic, S., Lj.; Zecevic, S. K.; Drazic, D. M., Oxygen reduction on iron—Part VI. Processes in alkaline solutions. *Electrochimica Acta* **July 1994**, 39, 975-982.

Chapitre IV

**Comportement à la corrosion généralisée de
l'acier doux C15 en milieu béton avec et
sans bioadjuvant**

Dans le béton, l'armature métallique utilisée comme renforcement se trouve confinée d'un milieu basique, permettant la formation d'un film d'oxydes passif et protecteur à sa surface [1,2,3,4]. Ce film protecteur reste stable compte tenu du pH et de l'alcalinité élevée de la solution interstitielle contenue dans les pores de la structure en béton [5,6], alcalinité élevée due à la libération de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durant la phase d'hydratation du ciment [7].

Il est déjà bien connu que la corrosion des armatures métalliques dans le béton est induite par la carbonatation ou la pénétration des ions chlorure [8]. L'influence des sulfates a longtemps été négligée dans l'étude de corrosion des aciers dans le milieu du béton armé. Cependant, depuis quelques années, nombreuses sont les études qui se sont intéressées à l'influence des sulfates sur le comportement à la corrosion des aciers et ont montré l'influence non négligeable de ces derniers sur la nature, la composition et l'épaisseur de la couche d'oxydes [9,10].

Comme déjà présenté dans le chapitre II, nous avons synthétisé des solutions représentatives de la solution interstitielle de bétons jeunes (quelques minutes après gâchage du ciment) en utilisant trois différents ciments, à savoir les ciments CEM I, CEM II et CEM III. La différence entre ces trois ciments réside dans leurs éco-responsabilité. En effet la demande du marché étant en constante évolution vers de nouveaux matériaux éco-respectueux, l'utilisation d'un ciment dégageant le moins de gaz à effet de serre lors de sa fabrication, comme par exemple le CEM III, devient de plus en plus importante.

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer dans un premier temps l'influence de la composition chimique de la solution interstitielle de bétons jeunes sur le caractère protecteur du film d'oxydes formé à la surface de l'acier doux C15 généralement employé comme matériau constitutif des armatures métalliques dans les bétons de construction. Pour ce faire, des mesures électrochimiques dans le domaine anodique (suivi du potentiel libre de corrosion E_{corr} en fonction du temps d'immersion, tracé de courbes de polarisation et étude par spectroscopie d'impédance électrochimique) ont été combinées à des analyses de surface par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). Les résultats obtenus dans les différentes solutions interstitielles synthétiques ont été comparés à ceux obtenus dans la solution de référence NaOH 0,1 M (*i.e.* à pH 13), simulant l'environnement basique des armatures métalliques et permettant de s'affranchir de l'influence des autres ions entrant dans la composition des solutions interstitielles synthétiques (potassium, sulfates et calcium).

Dans une seconde étape, l'étude du comportement électrochimique de l'acier doux C15 immergé dans les différentes solutions synthétiques représentatives de la solution interstitielle de béton sera faite en présence du bioadjuvant (BA).

1. Influence de la composition de la solution interstitielle de bétons sur le comportement électrochimique de l'acier doux C15

1.1. Evolution du potentiel libre de corrosion en fonction du temps d'immersion et du milieu d'étude

L'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion dans les solutions synthétiques représentatives de la solution interstitielle de béton a été suivie pendant une soixantaine d'heures (comme cela a été expliqué précédemment dans le chapitre II, le temps d'immersion pour toutes les solutions d'étude a été fixé à 60 heures afin d'atteindre un état stationnaire). L'évolution du potentiel libre de corrosion en fonction du temps d'immersion est présenté figure IV.1.

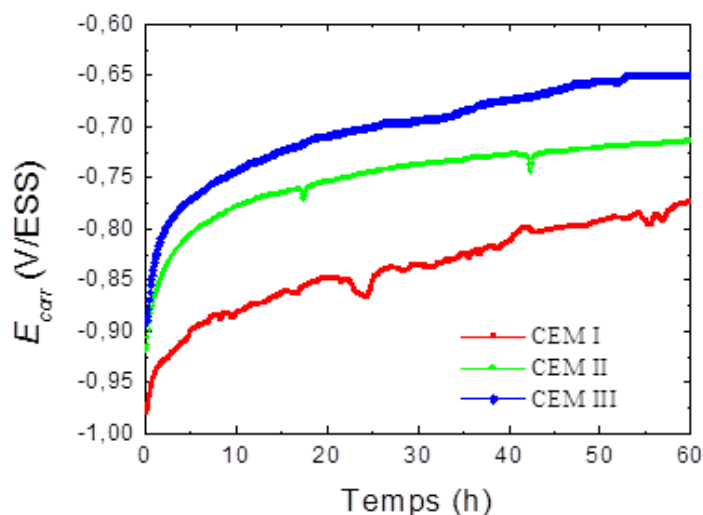


Figure IV.1 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier doux C15 en fonction du temps d'immersion dans les différentes solutions synthétiques représentatives de la solution interstitielle de béton à base de ciment CEM I, II et III.

L'acier doux voit son potentiel augmenter en fonction du temps d'immersion. Cette variation du potentiel traduit la modification de l'interface acier / solution et signifie que l'acier est protégé par la formation d'une couche qui comporte les produits d'oxydation du métal ayant réagi chimiquement avec les constituants du milieu.

Pour les trois solutions, et après quelques minutes d'immersion, la valeur du potentiel libre de corrosion est très cathodique et de l'ordre de $-0,90 \pm 0,07$ V/ESS. Ce potentiel augmente progressivement avec le temps d'immersion, et sa valeur finale est différente d'une solution à une autre. Cette différence de la valeur de E_{corr} peut être corrélée à la différence de composition des solutions interstitielles. En effet il a été montré par Abd El Haleem *et al.* [9] que le potentiel de corrosion mesuré pour une électrode d'acier doux immergée dans une solution saturée d'hydroxyde de calcium (solution simulant l'environnement basique de l'armature dans le béton), diminue de façon considérable en présence de sulfates. Ainsi, plus la concentration en ions sulfate augmente, plus la valeur du potentiel libre en fonction du temps d'immersion est cathodique. Au-delà d'une concentration critique de sulfates ce potentiel diminue traduisant une rupture de la couche d'oxydes normalement formée après immersion, induisant ainsi le début de corrosion par piqûres.

Dans notre cas, pour la solution CEM I contenant une concentration de sulfate de $[\text{SO}_4^{2-}] = 190$ mmol/l, E_{corr} augmente en fonction du temps et semble atteindre une valeur stationnaire au bout d'une soixantaine d'heures d'immersion. Néanmoins sa valeur est de l'ordre de $-0,85$ V/ESS, ce qui est trop faible pour la situer dans le domaine passif comme l'indique la courbe de polarisation anodique tracée dans la solution de référence et présentée dans le chapitre III et qui montre que le domaine passif commence pour $E > -0,65$ V/ESS. Selon Evans, [11] la couche d'oxydes formée dans de telles conditions ne fournit pas la passivité requise pour la protection de l'armature contre la corrosion.

Pour la solution CEM II contenant $[\text{SO}_4^{2-}] = 120$ mmol/l, la valeur finale de E_{corr} est plus anodique, et la variation entre la valeur initiale et la valeur finale du potentiel est beaucoup plus prononcée que celle observée pour la solution CEM I. Finalement et pour la solution CEM III contenant seulement 80 mmol/l de sulfate, la valeur du potentiel est la plus anodique et égale à $-0,65$ V/ESS, permettant ainsi la formation d'une couche d'oxydes protectrice sur la surface de l'acier. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Abd el Haleem *et al.*[9] qui ont montré que le potentiel libre de corrosion devient plus cathodique

lorsque la concentration en sulfates augmente, mettant ainsi en évidence l'effet agressif non négligeable de cette espèce. De plus, il a été montré que lorsque la concentration en sulfates est importante, la couche d'oxydes est poreuse et faiblement protectrice [12,13].

1.2. Courbes de polarisation stationnaire anodiques

Des courbes de polarisation anodiques ont été tracées dans les différentes solutions interstitielles synthétiques après 60 heures d'immersion à E_{corr} . Ces courbes sont présentées sur la figure IV.II et sont comparées à celle obtenue dans la solution de référence NaOH 0,1 M déjà présentée dans le chapitre III.

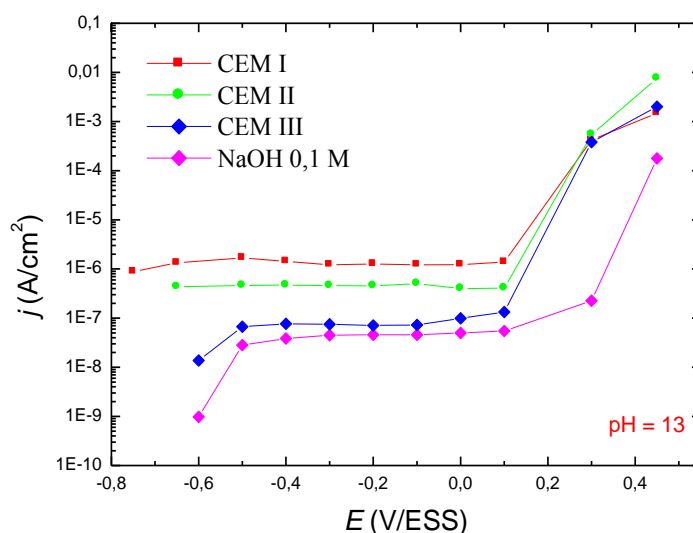


Figure IV.2 : Courbes de polarisation anodiques stationnaires de l'acier C15 tracées après 60 h d'immersion à E_{corr} dans les différentes solutions interstitielles synthétiques et dans la solution NaOH 0,1 M. Courbes tracées point par point. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min. Le pH est ajusté à 13 avant chaque expérience.

L'allure de toutes les courbes de polarisation est similaire : elles présentent un palier passif étendu sur plusieurs centaines de mV, mais il faut remarquer que la valeur du courant passif est fonction de la composition de la solution utilisée (tableau IV.1). Ce palier passif est suivi d'une augmentation du courant correspondant au domaine transpassif pour des potentiels $E > 0,1$ V/ESS.

Comme expliqué précédemment, le potentiel de corrosion est fonction de la concentration en sulfates (tableau IV.1) et diminuent quand la concentration en sulfates

augmente. La densité de courant passif stationnaire (j_{stat}) diminue quand la concentration en sulfates diminue.

Solution	E_{corr} (V/ESS)	j_{stat} (A/cm²)
CEM I	-0,81	$1,2 \times 10^{-6}$
CEM II	-0,77	$4,4 \times 10^{-7}$
CEM III	-0,71	$8,0 \times 10^{-8}$
NaOH 0,1 M	-0,56	$5,0 \times 10^{-8}$

Tableau IV.1: Potentiel de corrosion E_{corr} après 60 h d'immersion et densité de courant passif stationnaire j_{stat} dans NaOH 0,1 M et dans les différentes solutions interstitielles synthétiques.

En effet, j_{stat} est 15 fois plus élevée dans la solution CEM I que dans la solution CEM III. Un classement du pouvoir passivant des différentes solutions peut être ainsi obtenu à partir des courbes de polarisation : CEM I < CEM II < CEM III ≤ NaOH. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par T. Haruna *et al.* [14]. Étant donné que le pH des différentes solutions est identique et égal à 13, l'ensemble de ces résultats permet de conclure que le pH n'est pas le seul paramètre déterminant le comportement électrochimique de l'acier : à pH constant, j_{corr} et E_{corr} dépendent également de la composition de la solution utilisée.

Ces résultats sont en accord avec ceux déjà présentés par Abd El Haleem *et al.* [9,15], Ghods *et al.* [10] et Gui et Devine [16] qui ont mis en évidence l'effet néfaste des ions SO_4^{2-} sur le comportement à la corrosion d'un acier doux et, en particulier, la diminution du potentiel de corrosion et l'augmentation du courant passif accompagnant l'enrichissement du milieu en sulfates. En effet, dans un milieu alcalin contenant des ions sulfate, une compétition s'établit entre la croissance / cicatrisation du film d'oxydes par les ions OH^- et sa destruction par les ions agressifs SO_4^{2-} . Lorsque la concentration en sulfates est suffisamment élevée, le processus de destruction de la couche d'oxydes prédomine, pouvant ainsi induire la corrosion par piqûres du matériau. Montemor *et al.* [17] quant à eux ont mis en évidence, par des analyses de surface XPS, l'influence de la composition chimique de la solution interstitielle sur la capacité protectrice du film d'oxydes. Ainsi la présence de sulfates dans la solution interstitielle conduit à la formation d'un film passif riche en eau et formé majoritairement d'oxyhydroxide (FeOOH), en accord avec les résultats de Al-Tayyib *et al.* [18] qui ont conclu

que la corrosion de l'acier dans le béton en présence de sulfates est induite par la modification de la couche d'oxydes protectrice.

Dans notre cas et afin de confirmer la relation entre le pouvoir passivant de chaque solution et la quantité de sulfates qu'elle contient, trois solutions composées de NaOH et de concentrations en sulfates croissantes ont été testées. Le pH de ces différentes solutions a été systématiquement ajusté à 13 afin de s'affranchir de l'influence de ce paramètre. Les courbes anodiques stationnaires sont présentées sur la figure VI.3. Les différentes courbes présentent la même allure, et ce même en présence de différentes concentrations en sulfates. Une légère diminution du potentiel de corrosion ainsi que de la densité de courant passif en fonction de la concentration en sulfates est à noter. Les valeurs de ces deux paramètres sont reportées dans le tableau IV.2

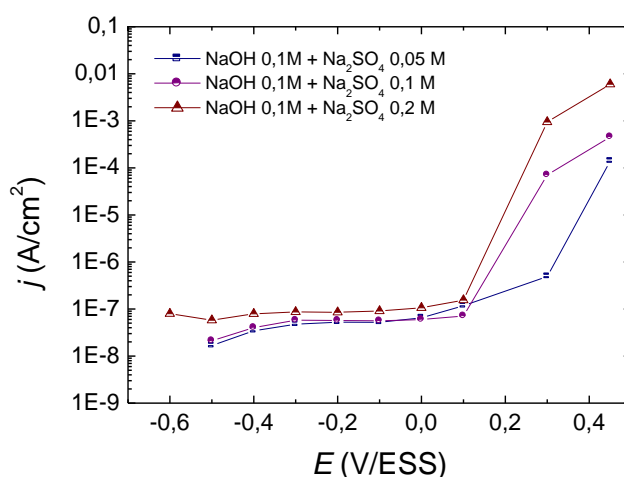


Figure IV.3 : Courbes de polarisation anodiques stationnaires tracées après 60 h d'immersion à E_{corr} dans les différentes solutions contenant différentes concentrations en sulfates. Courbes tracées point par point. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min. Le pH est ajusté à 13 avant chaque expérience.

Solution	E_{corr} (V/ESS)	j_{stat} (A/cm ²)
NaOH + 0,05 Na ₂ SO ₄	-0,54	$8,5 \times 10^{-8}$
NaOH + 0,1 Na ₂ SO ₄	-0,56	$5,7 \times 10^{-8}$
NaOH + 0,2 Na ₂ SO ₄	-0,58	$5,2 \times 10^{-8}$

Tableau IV.2: Potentiel de corrosion E_{corr} après 60 h d'immersion et densité de courant passif stationnaire j_{stat} dans les différentes solutions contenant différentes concentrations en sulfates. Le pH est ajusté à 13 avant chaque expérience.

Néanmoins ces résultats ne mettent pas en évidence de différences significatives en fonction de la concentration en sulfates.

Des diagrammes d'impédance ont également été tracés après 60 h d'immersion dans ces différentes solutions et sont présentés figure IV.4 :

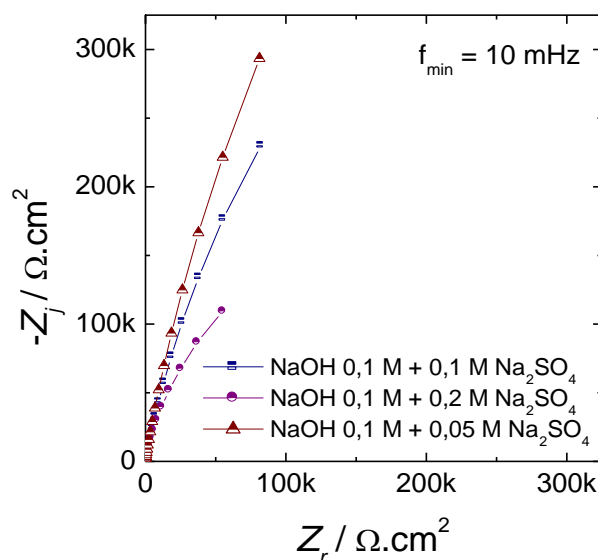


Figure IV.4 : Diagrammes d'impédances à E_{corr} en représentation de Nyquist de l'acier C15 après 60h d'immersion à E_{corr} dans les différentes solutions contenant différentes concentrations en sulfates. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min Le pH est ajusté à 13 avant chaque expérience.

Contrairement aux résultats obtenus à partir du tracé des courbes de polarisation anodiques stationnaires, les diagrammes d'impédance obtenus au potentiel de corrosion mettent en évidence une différence significative sur le comportement électrochimique de l'acier doux C15 immergé en fonction de la concentration en sulfates. En effet, les différents diagrammes obtenus présentent un arc capacitif dont la limite basse fréquence diminue fortement quand la concentration en sulfates augmente, traduisant ainsi l'effet destructeur de ces ions vis-à-vis du film d'oxydes formé à la surface de l'acier en solution alcaline. D'après *Jing et al.* [19] les sulfates présents dans le milieu peuvent s'adsorber au sein de la couche d'oxydes formée à la surface de l'acier. Les ions sulfate s'adsorbent de plus en plus sur la surface de l'acier conduisant ainsi à sa corrosion. Singh [20] a conclu que la présence d'une concentration élevée en sulfates conduit à la formation de sulfate de fer (FeSO_4) qui induit la corrosion par piqûres.

1.3. Epaisseur et composition de la couche d'oxydes formée à la surface de l'acier doux C15

La composition chimique et l'épaisseur de la couche d'oxydes formée sur la surface de l'acier doux immergé pendant 60 h à E_{corr} dans les différentes solutions interstitielles ont été déterminées par XPS.

Sur les spectres généraux (figure IV.5), on peut observer les pics du fer, du carbone et de l'oxygène ainsi que les pics correspondants aux éléments présents dans l'électrolyte, à savoir le sodium, le calcium, le potassium et le soufre. L'intensité de ces pics est différente selon le milieu d'étude. Une analyse de l'effet de rinçage de l'échantillon sur l'épaisseur et la composition de la couche d'oxydes formée à la surface de l'acier C15 a été présentée précédemment dans le chapitre II. Nous avons en particulier montré que le rinçage avec la solution d'étude ou la solution de référence n'influence pas l'épaisseur de la couche d'oxydes, mais pour une meilleure résolution des spectres, il est préférable de rincer avec la solution NaOH afin d'éliminer les sels qui pourraient rester adsorbés à la surface.

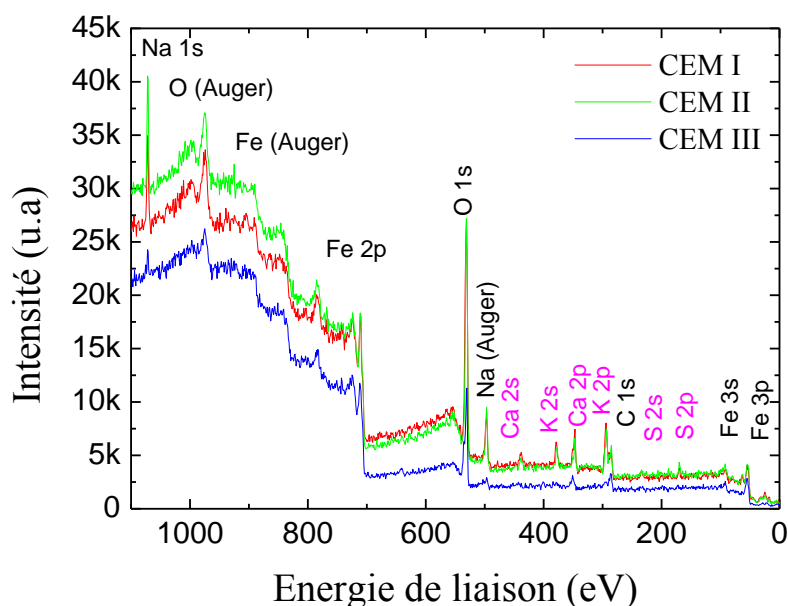


Figure IV.5 : Spectres XPS généraux de l'acier doux C15 après 60 h d'immersion à E_{corr} dans les différentes solutions interstitielles synthétiques.

Afin de déterminer les états d'oxydation du fer et leurs proportions relatives, les spectres du niveau de cœur Fe 2p_{3/2} sont décomposés en leurs différentes contributions. Dans le cas des échantillons immergés dans les solutions CEM I et CEM II (figures IV.6(a) et (b)), le pic Fe 2p_{3/2} se compose de deux contributions attribuées au fer métallique (Fe⁰) et au fer oxydé Fe³⁺ (pic principal et pic satellite). Pour la solution CEM III (figure IV.6(c)), la présence de fer au degré d'oxydation +II est clairement identifiée, avec un pic principal à 708,8 eV et un pic satellite à 711,4 eV.

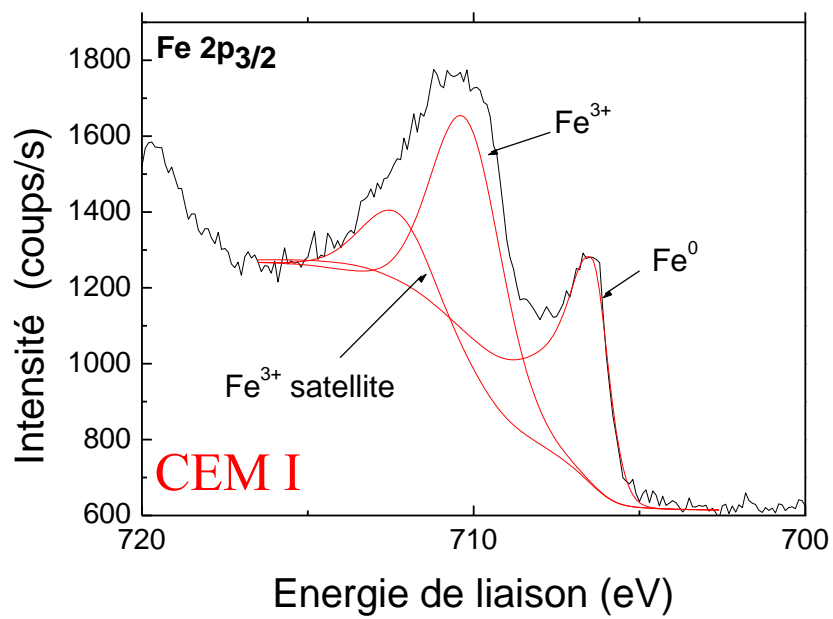
Le niveau de cœur O 1s n'a pas été exploité. En effet, la présence de sels en surface rend l'interprétation des données très difficile, et ce même en nettoyant la surface avec la solution de référence.

Nombreuses sont les études menées afin de connaître la composition exacte de la couche d'oxydes formée à la surface de l'armature en contact de la solution interstitielle de béton : Gouda [21] a montré que la couche passive formée en présence de Ca(OH)₂ était similaire à celle formée dans une solution NaOH, alors que Oranowska *et al.* [22] ont montré que le film passif est formé de Ca(OH)₂ et de Fe(OH)₂ ou FeOOH. De leur côté Sagoe-Crenstil *et al.* [23] ont montré la présence d'une couche d'oxydes composée de Fe₂O₃ et de Fe₃O₄, dont l'épaisseur augmente progressivement avec le temps d'immersion. Une structure spinelle α-Fe₃O₄, γ-Fe₂O₃ a également été mise en évidence par d'autres auteurs [23,24]. Il a aussi été montré que la couche d'oxydes contenait des oxohydroxides comme la goëhite (α-FeOOH), la lepidocrocite (γ-FeOOH) et l'akagonite (β-FeOOH) mais aussi de la magnétite (Fe₃O₄), de la maghémite (γ-Fe₂O₃) et de l'hématite (α-Fe₂O₃) [4,21,22].

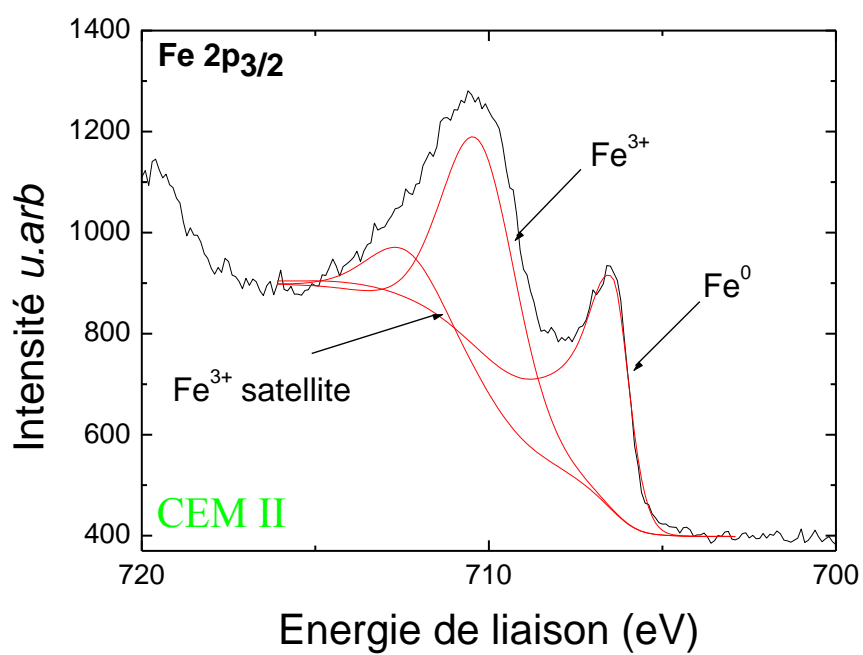
Une description multi-couches de la couche passive est également proposée dans la littérature [25] où il est montré que la couche d'oxydes formée en milieu alcalin est composée de trois couches

- une couche interne : FeO ;
- une couche intermédiaire : Fe₃O₄ ;
- Une couche externe : Fe₃O₄ et α Fe₂O₃ ;

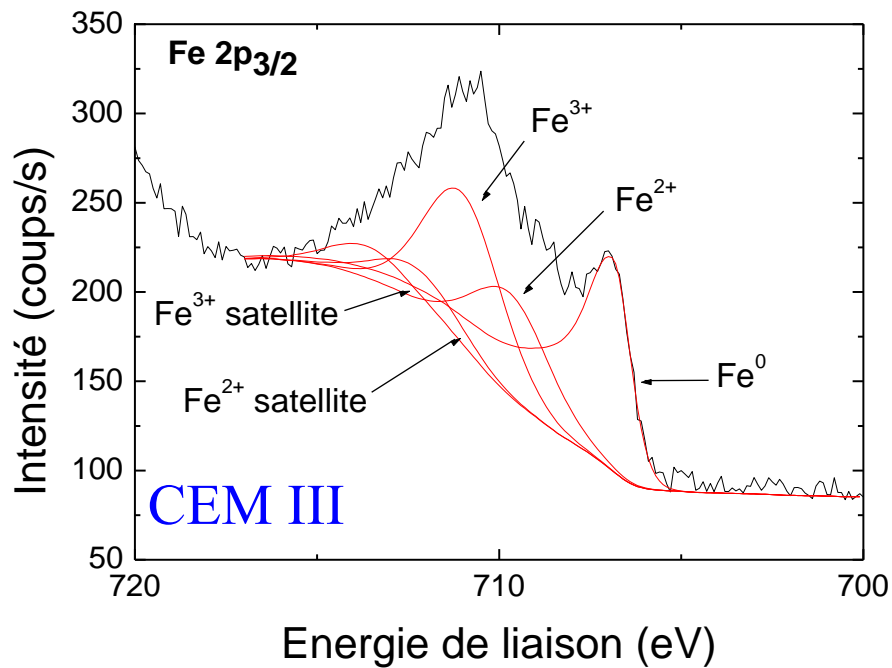
Une approche simplifiée consiste alors à décrire cette assemblage sur la surface d'un acier au carbone comme étant une couche d'oxydes Fe₂O₃ et Fe₃O₄ [7] dont l'épaisseur augmente très lentement avec le temps [10].



(a)



(b)



(c)

Figure IV.6 : Spectres XPS du niveau de cœur $Fe\ 2p_{3/2}$ de la couche d'oxydes formée sur l'acier C15 après 60 h d'immersion à E_{corr} dans les solutions interstitielles synthétiques (a) CEM I, (b) CEM II et (c) CEM III. Trait noir : spectres expérimentaux; trait rouge : décomposition.

La décomposition des spectres du fer en contributions élémentaires permet également d'évaluer l'épaisseur de la couche d'oxydes, ainsi que les pourcentages atomiques du Fe^{3+} et du Fe^{2+} (tableau IV.3) dans la couche d'oxydes formée à la surface de l'acier immergé dans les différentes solutions.

Solution	Épaisseur (nm)	Fe^{3+} (% at.)	Fe^{2+} (% at.)
CEM I	$2,7 \pm 0,3$	100	0
CEM II	$2,3 \pm 0,3$	100	0
CEM III	$2,2 \pm 0,3$	82	18
NaOH 0,1 M	$2,4 \pm 0,3$	100	0

Tableau IV.3 : Épaisseur et composition de la couche d'oxydes formée sur la surface d'acier C15, après 60 heures d'immersion à E_{corr} dans NaOH 0,1 M et dans les différentes solutions interstitielles synthétiques.

Les faibles valeurs de cette épaisseur (entre 2 et 3 nm) sont en accord avec les valeurs habituellement données dans la littérature pour ce type de couche et expliquent la difficulté de décrire précisément sa composition. Dans notre cas, nous avons opté pour une description simplifiée qui consiste en une couche continue couvrant toute la surface métallique (figure IV.7), et qui est majoritairement composée de Fe_2O_3 . L'épaisseur équivalente de la couche d'oxydes (δ_{oxyde}) peut être ainsi calculée suivant l'équation :

$$I_{\text{Fe}}^{\text{Métal}} = k \cdot T_{\text{Fe}} \cdot \sigma_{\text{Fe}} \cdot D_{\text{Fe}}^{\text{métal}} \cdot \lambda_{\text{Fe}}^{\text{métal}} \cdot \sin\theta \cdot \exp\left(\frac{-\delta_{\text{oxyde}}}{\lambda_{\text{Fe}}^{\text{oxyde}} \sin\theta}\right) \quad \text{Eq.IV.1}$$

$$I_{\text{Fe}}^{\text{oxyde}} = k \cdot T_{\text{Fe}} \cdot \sigma_{\text{Fe}} \cdot D_{\text{Fe}}^{\text{oxyde}} \cdot \lambda_{\text{Fe}}^{\text{oxyde}} \cdot \sin\theta \cdot [1 - \exp\left(\frac{-\delta_{\text{oxyde}}}{\lambda_{\text{Fe}}^{\text{oxyde}} \sin\theta}\right)] \quad \text{Eq.IV.2}$$

θ est l'angle entre la surface de l'échantillon et la direction dans laquelle les photoélectrons sont analysés ; ici $\theta = 90^\circ$;

k constante caractéristique du spectromètre ;

σ_{Fe} , section efficace de photoionisation pour le fer ;

$\lambda_{\text{Fe}}^{\text{métal}}$ et $\lambda_{\text{Fe}}^{\text{oxyde}}$ sont les libres parcours moyens inélastiques des électrons émis par le fer respectivement dans le métal et dans l'oxyde ;

T_{Fe} facteur de transmission de l'analyseur pour le fer ;

$D_{\text{Fe}}^{\text{métal}}$, $D_{\text{Fe}}^{\text{oxyde}}$ densité du fer respectivement dans le métal et l'oxyde.

Le réarrangement de ces équations nous permet d'obtenir l'équation déjà présentée lors du chapitre II, permettant de calculer l'épaisseur équivalente de la couche d'oxydes :

$$\delta = \lambda_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \ln \left[\frac{D_{\text{Fe}}^{\text{Fe}} \lambda_{\text{Fe}}^{\text{Fe}} I_{\text{Fe}}^{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{D_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{Fe}_2\text{O}_3} \lambda_{\text{Fe}}^{\text{Fe}_2\text{O}_3} I_{\text{Fe}}^{\text{Fe}}} \right] \quad \text{Eq.IV.3}$$

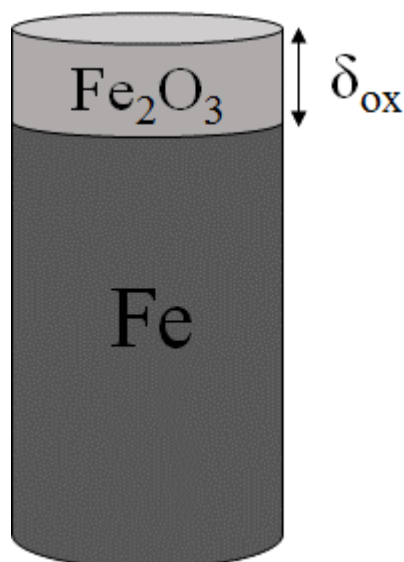


Figure IV.7: modèle de couche d'oxydes formée sur la surface, élaboré pour l'analyse des résultats XPS de l'acier C15 après 60 h d'immersion.

On montre ainsi que l'épaisseur de la couche d'oxydes est indépendante de la composition de l'électrolyte et sa valeur est comprise entre 2 et 3 nm. En revanche, la composition de cette couche diffère selon le milieu. Ainsi, en solution CEM I et CEM II, elle est formée exclusivement de Fe^{3+} , tandis qu'en solution CEM III, elle est constituée d'oxyde de Fe^{3+} et de Fe^{2+} , avec un rapport Fe^{3+}/Fe^{2+} de l'ordre de 4,5. Selon Gunay *et al.* [25], le degré d'oxydation du fer présent dans la couche d'oxydes varie dans l'épaisseur de cette dernière : la couche interne est ainsi formée d'oxyde de Fe^{2+} protecteur, tandis que la couche externe est riche en oxyde et hydroxyde de Fe^{3+} moins protecteurs. L'absence de Fe^{2+} dans la composition de la couche formée dans les solutions CEM I et II peut être expliquée en partie par la concentration importante d'ions agressifs dans ces deux solutions (ions sulfate). En effet Ghods *et al.*[26] ont montré que la pénétration d'ions agressifs peut induire la conversion d'oxydes / hydroxydes de Fe^{2+} en oxydes / hydroxydes de Fe^{3+} .

1.4. Diagrammes d'impédance

Les différents diagrammes d'impédance obtenus après 60 h d'immersion au potentiel de corrosion dans les différentes solutions interstitielles sont présentés sur la figure IV.8 :

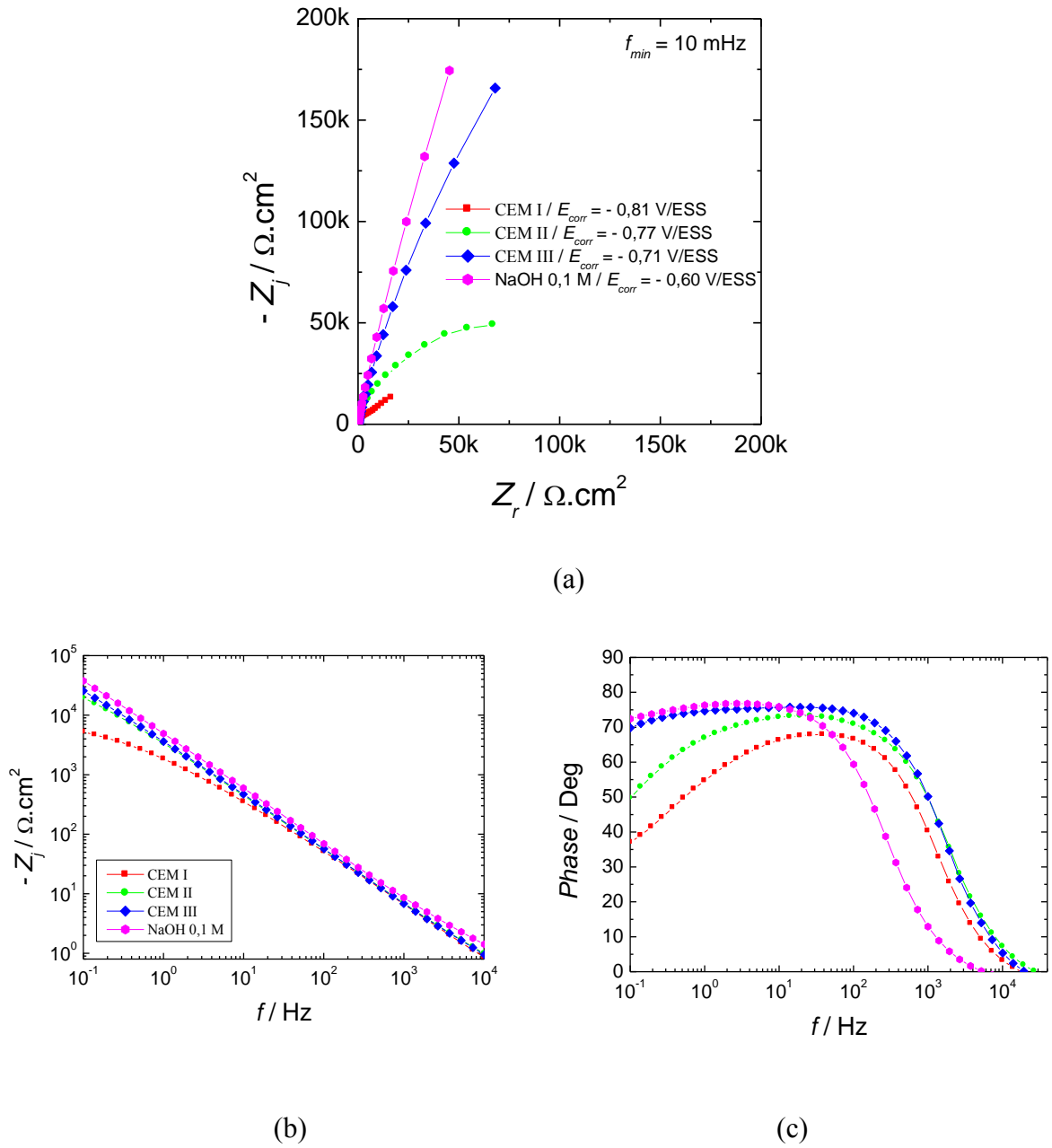


Figure IV.8 : Diagrammes d'impédance de l'acier C15 à E_{corr} en solution NaOH 0,1 M et dans les différentes solutions interstitielles synthétiques, tracés après 60 h d'immersion (a) Diagrammes de Nyquist, (b) partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence et (c) représentation de Bode de la phase corrigée. Nombre de points par décade: 7. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min.

De même qu'en solution NaOH 0,1 M, les diagrammes de Nyquist tracés dans les différentes solutions synthétiques présentent une boucle capacitive dont le diamètre est fonction de la solution étudiée. D'un point de vue pratique, plus la limite basse fréquence de l'impédance ou résistance de polarisation R_p est élevée, plus la couche d'oxydes est protectrice et donc plus la solution est passivante. Il faut aussi noter que cette limite basse

fréquence est dans notre cas une extrapolation des courbes puisque certains diagrammes sont caractérisés par une partie de l'arc capacitif seulement, et que cette limite basse fréquence doit être en accord avec les résultats obtenus à partir de l'analyse des courbes courant / tension à l'état stationnaire puisque la pente de ces dernières est une mesure de la résistance de polarisation. On obtient bien, à partir des données d'impédance, le même classement du pouvoir passivant des solutions que celui déduit des courbes de polarisation ($\text{CEM I} < \text{CEM II} < \text{CEM III} \leq \text{NaOH}$).

De plus, la représentation de Bode de la phase en fonction de la fréquence (figure IV.8 (c)) révèle la présence d'une seule constante de temps pour toute la gamme de fréquence. La représentation de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques (figure IV.8 (b)) est une droite de pente inférieure à 1 en valeur absolue, mettant ainsi en évidence un comportement capacitif non idéal de type CPE. Comme cela a déjà été abordé dans le chapitre III, les résultats d'impédance ont été analysés à l'aide du circuit équivalent présenté figure IV.9 :

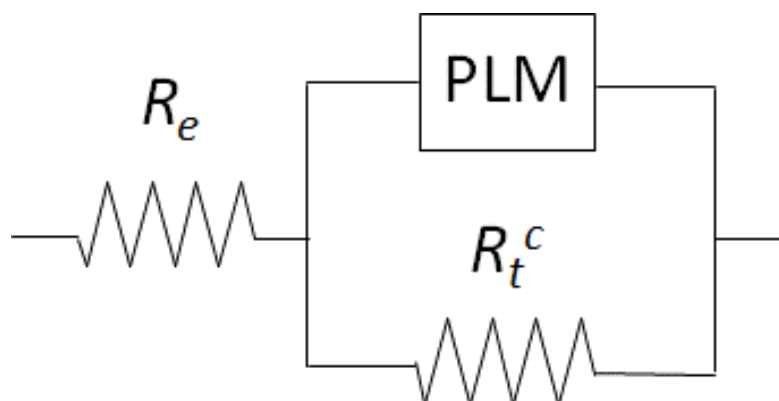


Figure IV.9 : Circuit électrique équivalent modélisant le système acier doux / solution de référence NaOH 0,1 M ou solutions interstitielles synthétiques avec R_e la résistance d'électrolyte, R_t^c la résistance de transfert de charge cathodique et PLM l'impédance anodique donnée par le modèle loi puissance (impédance de la couche d'oxydes).

Au potentiel de corrosion, les courants anodique et cathodique sont égaux en valeur absolue et le courant total est égal à zéro. Ainsi, en suivant le principe de sommation des courants, les impédances faradiques anodique et cathodique doivent être en parallèle. L'impédance anodique représente la présence d'une couche d'oxydes à la surface de l'électrode, comme l'ont montré les résultats des courbes de polarisations anodiques. Par

conséquent, le modèle loi puissance (PLM) peut être utilisé comme cela a été décrit au chapitre III. L'impédance cathodique quant à elle est représentée par une résistance de transfert de charge (l'influence de la réaction cathodique étant non négligeable au potentiel de corrosion). Enfin, sur le circuit équivalent présenté sur la figure IV.9, R_e représente la contribution de la résistance de l'électrolyte. L'ajustement des résultats expérimentaux obtenus au potentiel de corrosion, par le circuit équivalent de la figure IV.9, sont présentés sur le tableau IV.4 et la figure IV.10 :

Solution	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_t^c ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	α	ρ_δ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	ρ_θ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	δ (nm)	C_{ox} ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)
CEM I	5,5	$2,0 \times 10^4$	0,86	244	$2,4 \times 10^{11}$	2,7	$4,0 \times 10^{-6}$
CEM II	6,5	$9,2 \times 10^5$	0,89	85	$2,9 \times 10^{12}$	2,3	$4,6 \times 10^{-6}$
CEM III	7,2	$6,2 \times 10^6$	0,91	13	$6,7 \times 10^{12}$	2,2	$4,8 \times 10^{-6}$

Tableau IV.4 : Valeurs des paramètres du modèle présenté figure IV.9, de la capacité de la couche d'oxydes et de son épaisseur en fonction de la solution utilisée.

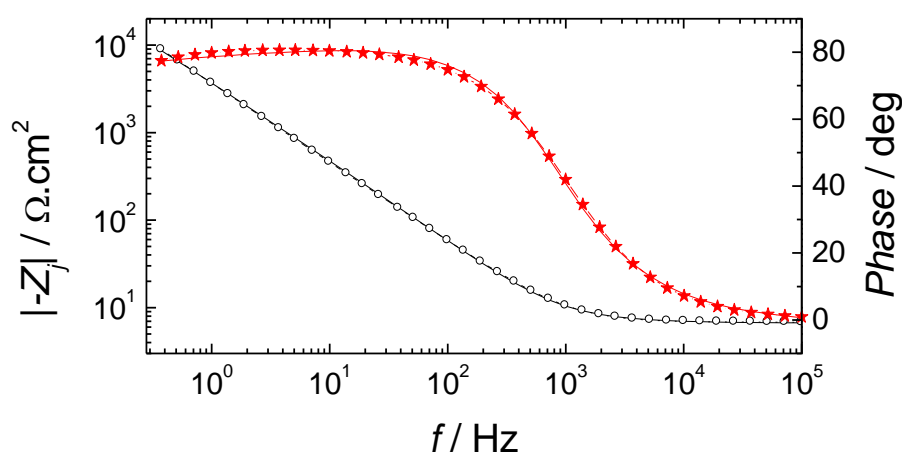


Figure IV.10 : Courbes ajustées à partir du modèle proposé pour décrire le système au potentiel de corrosion (traits pleins) de la partie imaginaire de l'impédance et de la phase non corrigée en fonction de la fréquence, obtenues par ajustement du modèle de la figure IV.9 au diagramme d'impédance expérimental (symboles) du système acier doux C15 / solution CEM III obtenu à E_{corr} .

On remarque tout d'abord que le modèle permet de déterminer une épaisseur de la couche d'oxydes de l'ordre de quelques nanomètres mais que l'évolution de sa valeur, quant à elle, ne nous permet pas de trancher quant à son pouvoir protecteur. Néanmoins, les valeurs d'épaisseurs sont en accord avec les résultats présentés dans la littérature. Zhang, [27] a mis en évidence la présence d'une couche d'oxydes formés à la surface d'acier immergé dans une solution saturée de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ simulant la solution interstitielle de béton dont l'épaisseur est de quelques nanomètres. Une épaisseur de 1 nm a été reportée par Machet *et al.*[13] pour un acier 600 (Ni-Fe-Cr). Les valeurs de la capacité de la couche d'oxydes, ont été calculées en utilisant l'équation III.14 dans laquelle ε a été maintenue à la valeur constante de 12. Etant donné que δ varie peu, cela entraîne une très faible variation de C_{ox} en fonction de la solution utilisée, ce qui est due au fait que la valeur de la capacité n'est reliée qu'à celle de l'épaisseur par l'Eq.III.14, les autres grandeurs dans cette relation étant supposé constantes.

La procédure d'ajustement nous permet aussi d'obtenir les valeurs numériques des différents paramètres ajustables du modèle loi puissance, à savoir α , ρ_0 et ρ_δ qui sont relatifs aux propriétés de la couche d'oxydes. A partir de ces paramètres, le profil de résistivité au sein de cette couche peut alors être calculé au potentiel de corrosion pour les différentes solutions (figure IV.11).

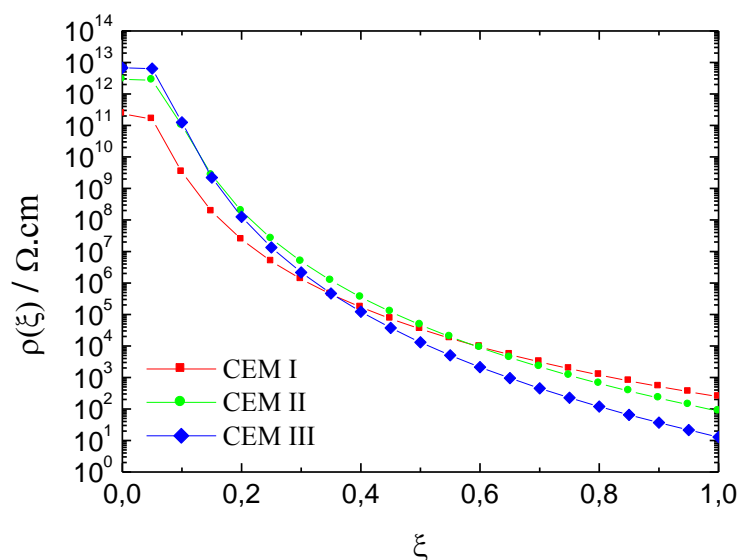


Figure IV.11 : Profils de résistivité au sein de la couche d'oxydes formée sur l'acier doux C15 immergé dans les différentes solutions interstitielles CEM I, II et III, calculés au potentiel de corrosion.

Les profils de résistivité sont similaires pour toutes les solutions. La résistivité est supérieure à $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ sur environ 20% de l'épaisseur de la couche d'oxydes formée au potentiel de corrosion dans la solution CEM III. Alors que pour les solutions CEM I et CEM II, la résistivité est plus faible, ce qui est en accord avec le pouvoir protecteur plus marqué de la solution CEM III observé expérimentalement.

La faible variation de cette résistivité sur les 20% de l'épaisseur montre bien qu'une partie importante des propriétés barrières (protectrices) de la couche d'oxydes sont reliées à une couche interne proche de l'interface. Ce résultat est en accord avec les résultats XPS où la présence de Fe^{2+} dans la composition de la couche d'oxydes formée à la surface de l'acier doux C15 en solution CEM III a été montrée. Cette dernière a été décrite par Gunay *et al.* [25] comme un élément important conduisant à une couche d'oxydes plus protectrice que celle constituée d'oxydes et/ou hydroxydes de Fe^{3+} .

2. Effet de la présence de bioadjuvant dans les solutions interstitielles synthétiques

2.1. Caractérisation de la couche d'oxydes : analyse XPS

Les analyses de surface par XPS ont été réalisées sur des pastilles d'acier doux C15 ayant été immergées dans les différentes solutions synthétiques interstitielles (CEM I, CEM II et CEM III) contenant 10% en volume de bioadjuvant (BA). Les spectres généraux et les spectres haute résolution des niveaux de cœur suivants ont été enregistrés : Fe $2p_{3/2}$, O 1s, C 1s et N 1s.

2.1.1. Nature de la couche d'oxydes

Les spectres du niveau de cœur Fe $2p_{3/2}$ du fer, acquis après 60 h d'immersion dans les différentes solutions interstitielles en comparaison avec celui obtenu dans la solution de référence NaOH 0,1 M sont présentés sur la figure IV.12.

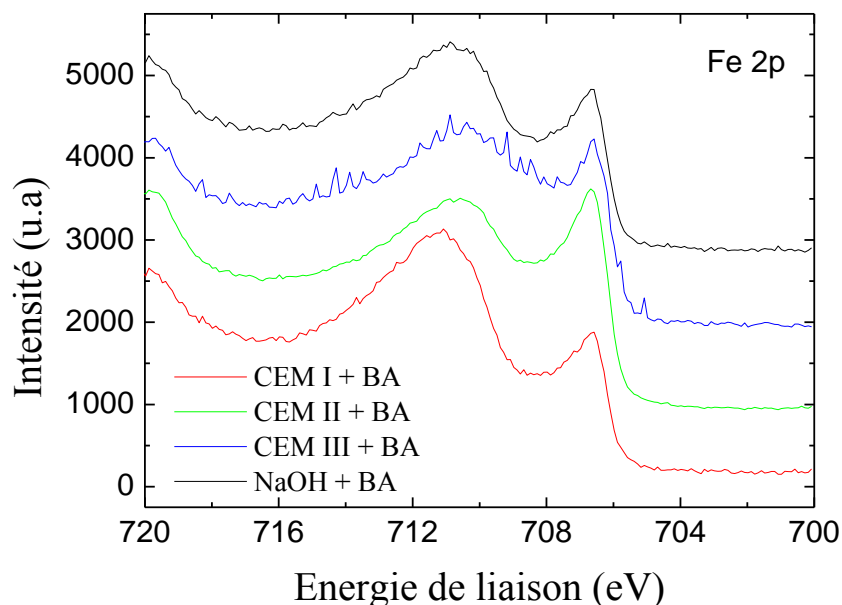


Figure IV.12 : Spectres XPS du niveau de cœur $Fe\ 2p_{3/2}$ de l'acier doux C15 après 60 h d'immersion à E_{corr} dans les différentes solutions interstitielles synthétiques ainsi qu'en solution de référence NaOH 0,1 M en présence de 10% volumique de BA.

Pour les différentes solutions, la décomposition du spectre du $Fe\ 2p_{3/2}$ en contributions élémentaires (non montrée ici) met en évidence plusieurs contributions : le premier pic, centré sur une énergie de liaison de 706,6 eV, est caractéristique du fer à l'état métallique (Fe^0), les deuxième et troisième contributions à 710,8 et 712,9 eV correspondent respectivement au pic principal et au pic satellite du fer au degré d'oxydation +III (Fe^{3+} dans Fe_2O_3 et/ou $FeOOH$) [28]. Cependant, pour la solution CEM III, et toujours en accord avec les résultats obtenus sans ajout de BA (§ 1.3), un épaulement est observé à 709,3 eV, énergie de liaison caractéristique de la présence de fer au degré d'oxydation +II [29].

2.1.2. Adsorption du bioadjuvant

Dans une première étape, des spectres généraux ont été acquis afin de déterminer les éléments présents en surface (figure IV.13).

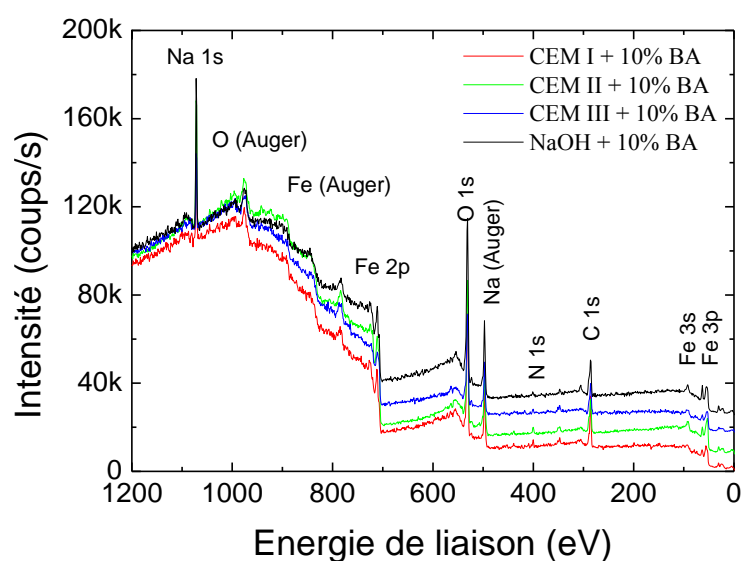


Figure IV.13 : Spectres XPS généraux de l'acier doux C15 après 60 h d'immersion à E_{corr} dans les différentes solutions interstitielles synthétiques ainsi qu'en solution de référence NaOH 0,1 M en présence de BA.

Sur ces spectres généraux on observe tout d'abord que l'intensité des pics est différente selon le milieu d'étude. La présence des pics du fer, du carbone, de l'oxygène ainsi que du sodium provenant de la solution utilisée pour le rinçage avant l'introduction dans le spectromètre est observée. On remarque également la présence du pic de l'azote, ce qui confirme bien l'adsorption du BA à la surface de l'acier C15. En effet, en absence de BA dans la solution, aucun signal d'azote n'est observé. De plus, Il a été rapporté dans la littérature que les composés organiques agissant comme inhibiteur de corrosion contiennent un centre actif susceptible de se fixer à la surface comme l'azote par exemple [30,31,32,33,34].

Les spectres de l'azote N 1s obtenus après 60 h d'immersion dans les différentes solutions interstitielles en présence de BA sont présentés sur la figure IV.14.

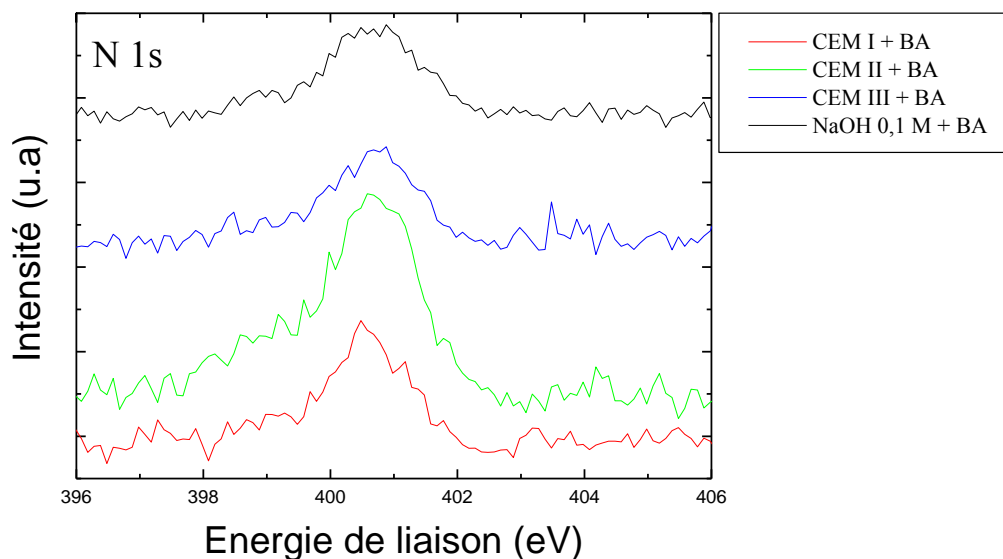


Figure IV.14 : spectres XPS du niveau de cœur $N\ 1s$ de l'acier C 15 après 60 d'immersion à E_{corr} dans les différentes solutions interstitielles synthétiques ainsi qu'en solution de référence NaOH 0,1 M avec ajout de 10% de BA.

Ces spectres présentent un pic symétrique centré à une énergie de liaison de 400,2 eV, associé aux groupements amine et amide présents dans les protéines [35]. La présence de ce pic confirme bien l'adsorption du BA à la surface de l'acier doux.

Les rapports atomiques N/Fe sont calculés et présentés dans le tableau IV.5 pour les différentes solutions.

Solutions	CEM I	CEM II	CEM III	NaOH
N/Fe	0,16	0,21	0,25	0,24

Tableau IV.5 : Rapports atomiques calculés à partir des spectres des niveaux de cœur $N\ 1s$ et $Fe\ 2p_{3/2}$ de l'acier C15 après 60 h d'immersion à E_{corr} dans les différentes solutions interstitielles synthétiques ainsi qu'en solution de référence NaOH 0,1 M avec 10% de BA.

Ces résultats (diminution du rapport atomique N/Fe lorsque la concentration en sulfates dans la solution augmente) laissent paraître que plus la solution est agressive moins le BA s'adsorbe à la surface de l'acier.

Les expériences menées dans la solution CEM I (solution la plus concentrée en sulfates) laisse apparaître, comme le montre les images présentées figure IV.15, que lors de l'ajout du BA, on a la formation de précipités dont on ignore la nature. Ces derniers s'accrochent à la surface de la contre électrode ou précipitent simplement au fond du bêcher, tout comme les ions présents en solution.

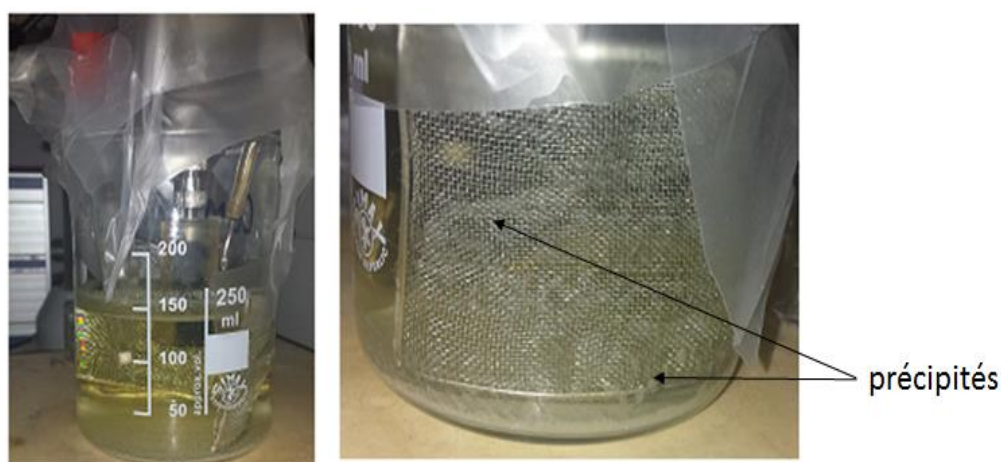


Figure IV.15 : Photos d'un bêcher contenant la solution CEM I + 10% de BA.

L'analyse des spectres haute résolution S 2p avant ajout de BA ne met pas en évidence la présence de sulfates à la surface. La figure IV.16 présente le spectre du niveau de cœur du S 2p pour une électrode immergée en solution CEM I avec et sans ajout de BA.

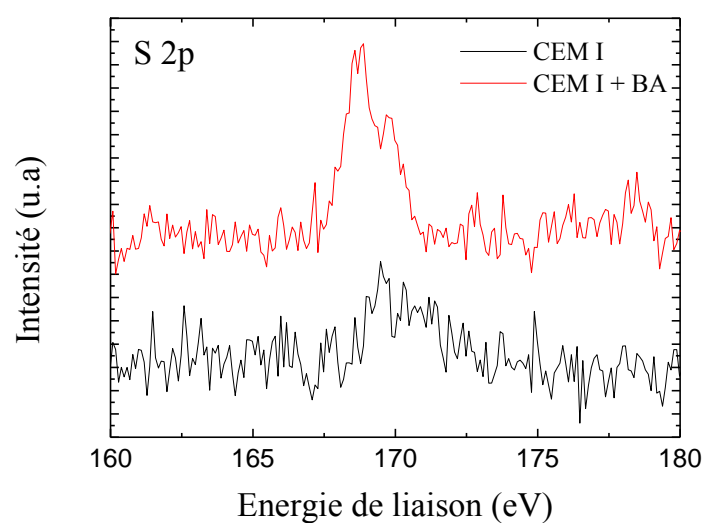
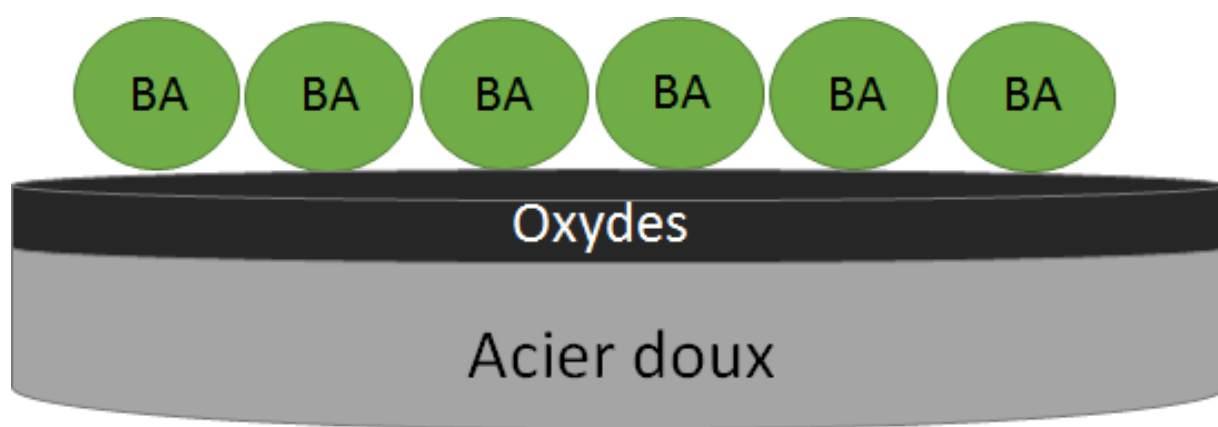


Figure IV.16 : spectres XPS du niveau de cœur S 2p de l'acier C 15 après 60 d'immersion à E_{corr} dans la solution interstitielle synthétique CEM I avec et sans ajout 10% de BA.

Dans la solution CEM I et avant ajout de BA à la solution, le pic correspondant à la présence de sulfates est à peine visible. Après ajout de BA, et uniquement en solution CEM I, le spectre du niveau de cœur S 2p montre clairement la présence de sulfates adsorbés à la surface. Ceci semble donc indiquer que le BA complexe avec les ions sulfate en solution. Les complexes formés viennent ensuite se fixer sur la surface. L'absence de sulfates à la surface dans les autres cas (solution CEM II et III), peut être expliquée par la présence en solution de BA (non complexé au sulfates) qui viendraient se fixer sur la surface.

Le tableau IV.5 montre que la quantité d'azote fixée en surface diminue lorsque la concentration en sulfates de la solution augmente. Ceci peut s'expliquer par l'adsorption en surface de complexes « sulfates+BA » très encombrants sur le plan stérique lorsque la concentration en sulfates est importante en solution (CEM I). En l'absence de sulfates en solution (NaOH) le BA s'adsorbe seul, la gêne stérique en surface est moins importante que dans le cas précédent ce qui explique une quantité d'azote plus importante en surface (voir figure IV.17).



(a)

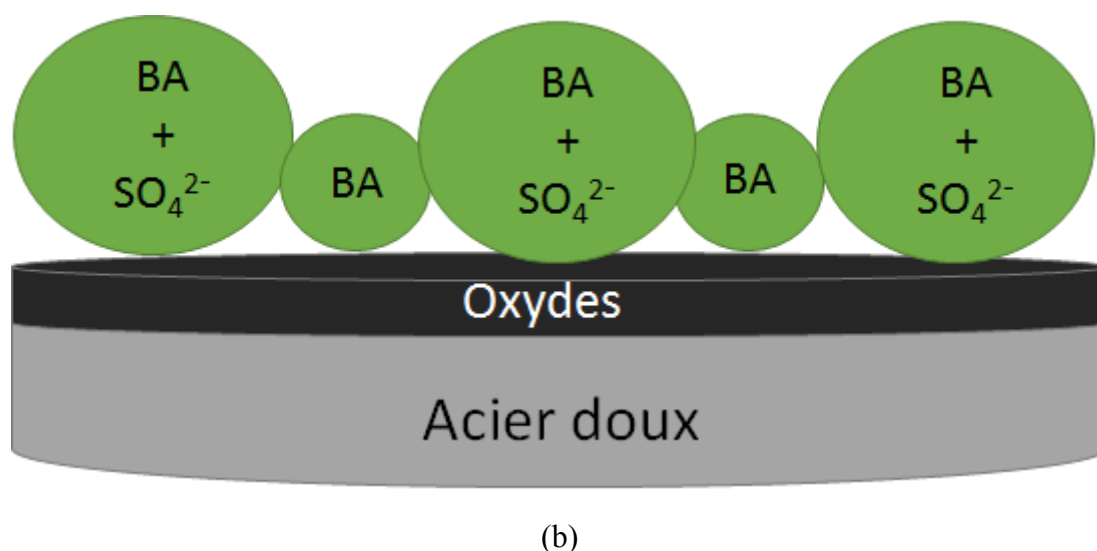


Figure IV.17 : schéma présentant le mécanisme proposé pour l'adsorption du BA.

Dans ce qui suit, l'exploitation des résultats XPS a été faite en utilisant les paramètres de la BSA (densité, masse molaire, libre parcours moyen) reportés dans la littérature pour la BSA. En effet, la molécule utilisée lors de ce travail, est une molécule assez complexe et non connu. De plus, la confidentialité du projet a fait que la connaissance des paramètres de cette molécule soit assez restreinte.

2.1.3. Nature de la couche organique déposée

La décomposition du spectre du carbone (figure IV.18) a été faite que pour le spectre obtenu en solution NaOH. Comme cela a été expliqué, la présence de sels provenant de la solution interstitielle rend l'exploitation des spectres C 1s et O 1s difficile.

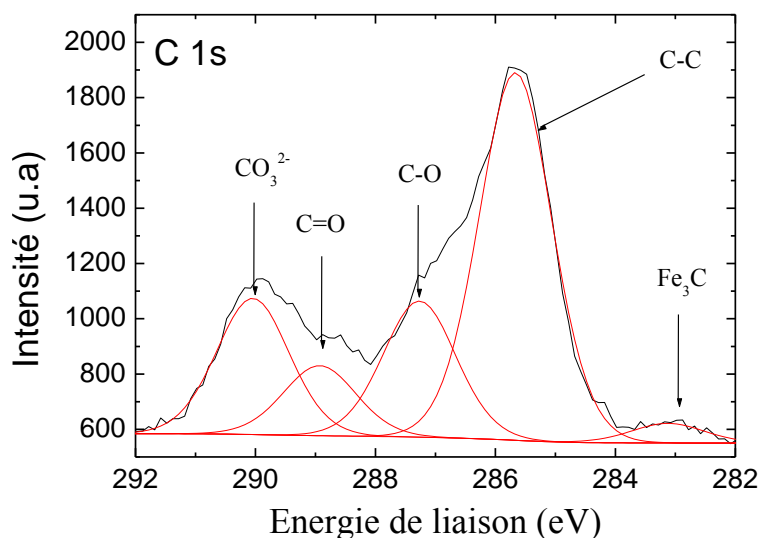


Figure IV.18 : spectre XPS du niveau de cœur C 1s de l'acier C 15 après 60 d'immersion à E_{corr} dans la solution de référence NaOH 0,1M avec ajout de 10% de BA.

Cette décomposition met en évidence la présence de cinq contributions : le pic à 283,0 eV est attribué à la présence de carbures ; le pic à 285,0 eV est attribué à C-C et C-H ; le pic à 287,3 eV est attribué à la présence de liaison C-N et C-O ; le pic à 288,9 eV est attribuée à O=C-O et O=C-N ; et finalement le dernier pic à 290 eV est attribué aux carbonates [28,36,37].

A partir des signaux de l'azote N 1s et du carbone C 1s, il est possible de calculer les rapports atomiques 'azote/carbone' ou 'carbone/carbone'. Les valeurs ainsi obtenues pour l'acier doux immergé dans les différentes solutions interstitielles en présence de BA sont présentées dans le tableau IV.6.

Le rapport atomique X/Y est calculé selon l'équation IV.4 :

$$X/Y = I_X \sigma_Y \lambda_Y^{BSA} T_Y / I_Y \sigma_X \lambda_X^{BSA} T_X \quad \text{Eq.IV.4}$$

avec $I_{X,Y}$ l'intensité du pic associé à l'élément X ou Y (avec X et Y équivalent à C ou N), $\lambda_{X,Y}^{BSA}$ l'atténuation du signal d'électron émis par X ou Y dans la couche de BSA, $\sigma_{X,Y}$ la section efficace de photoionisation de X ou Y et finalement $T_{X,Y}$ le facteur de transmission de X ou Y.

Solutions	N/C _{total}	N/(C ₂ +C ₃)	C ₁ /C _{total}	C ₂ /C _{total}	C ₃ /C _{total}
CEM I	0,11	0,33	0,65	0,21	0,13
CEM II	0,11	0,32	0,66	0,20	0,13
CEM III	0,08	0,24	0,65	0,20	0,14
NaOH	0,05	0,24	0,77	0,16	0,07

Tableau IV.6 : Le rapport atomique calculé à partir des spectres des niveaux de cœur N 1s et C 1s de l'acier C15 après 60 h d'immersion à E_{corr} dans les différentes solutions interstitielles synthétiques ainsi qu'en solution de référence NaOH 0,1 M avec 10% de BA.

Les valeurs des différents rapports N/C montrent que la couche organique adsorbée à la surface est différente d'une solution à l'autre. Cependant, ces analyses XPS nous indiquent que la composition de cette couche est identique pour les solutions CEM I et II. De même cette composition est similaire pour les solutions CEM III et NaOH.

2.1.4 .Epaisseur de la couche d'oxydes et de la couche organique adsorbée

L'épaisseur équivalente de la couche d'oxydes formée à la surface de l'acier C15 en présence du bioadjuvant a été calculée à partir des résultats de l'analyse de surface XPS. En effet, nous avons considéré que la couche d'oxydes est une couche continue et homogène couvrant toute la surface métallique. La figure IV.19 illustre le modèle de couche utilisé pour l'analyse des résultats XPS de l'acier doux C15 immergé pendant 60 h dans les différentes solutions interstitielles synthétiques contenant le bioadjuvant, ce dernier s'adsorbant en formant un film d'épaisseur δ_{BA} à la surface de la couche d'oxydes. L'épaisseur équivalente de la couche d'oxydes (δ_{oxyde}) en présence de BA peut aussi être calculée selon l'équation IV.8, les résultats sont présentés dans le tableau IV.7.

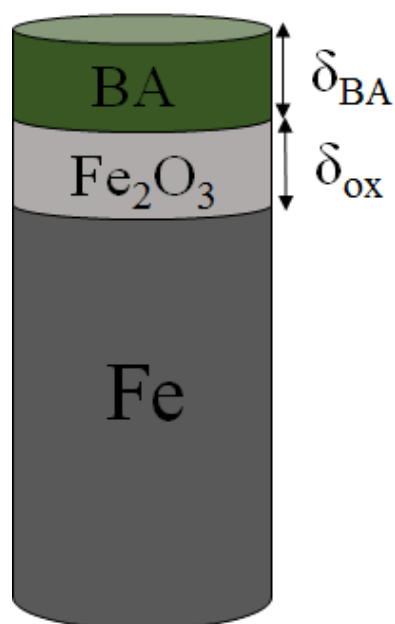


Figure IV.19: schéma du modèle de couche d'oxydes et couche de BA adsorbée à la surface, élaboré pour l'analyse des résultats XPS de l'acier C15 immergé dans les différentes solutions synthétiques avec ajout de 10 % de BA.

Solutions	δ_{ox} sans BA	δ_{ox} avec BA
CEM I	$2,7 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,3$
CEM II	$2,3 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,3$
CEM III	$2,2 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,3$
NaOH	$2,4 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,3$

Tableau IV.7 : Épaisseur de la couche d'oxydes formée sur la surface d'acier C15, après 60 heures d'immersion à E_{corr} dans les différentes solutions interstitielles synthétiques ainsi qu'en solution NaOH 0,1 M, avec et sans ajout de 10% volumique de BA.

L'épaisseur obtenue en présence de BA est systématiquement plus faible que celle obtenue sans ajout de BA. En effet il est bien connu que la croissance de la couche d'oxydes est contrôlée par la diffusion des ions et notamment l'oxygène [38,39], ce qui pourrait expliquer en partie l'effet barrière du BA pour la diffusion de l'oxygène de même que pour les ions agressifs. De plus, ces résultats nous permettent d'étayer les conclusions tirées des mesures électrochimiques en absence de BA. En effet l'épaisseur de la couche d'oxydes ne

peut pas être reliée directement à son effet protecteur, c'est-à-dire qu'une épaisseur élevée de la couche d'oxydes n'induit pas nécessairement une couche passive plus protectrice.

L'épaisseur (δ_{BA}) de la couche de bioadjuvant adsorbé à la surface a été calculée à partir du rapport $I_N^{Organique}/I_{Fe}^{Oxyde}$. L'intensité de l'azote émise par la couche de bioadjuvant adsorbé est donnée par :

$$I_N^{Organique} = k \cdot \sigma_N \cdot \lambda_N^{Organique} \cdot D_N^{Organique} \cdot T_N [1 - \exp\left(-\frac{d_{Organique}}{\lambda_N^{Organique}}\right)] \quad \text{Eq.IV.5}$$

L'intensité émise par l'oxyde de fer est atténuée par la présence de la couche adsorbée de BA et est donnée par la relation suivante :

$$I_{Fe}^{Oxyde} = k \cdot \sigma_{Fe} \cdot \lambda_{Fe}^{Oxyde} \cdot D_{Fe}^{Oxyde} \cdot T_{Fe} \cdot \exp\left(-\frac{d_{Organique}}{\lambda_{Fe}^{Oxyde}}\right) [1 - \exp\left(-\frac{d_{Oxyde}}{\lambda_{Fe}^{Oxyde}}\right)] \quad \text{Eq.IV.6}$$

$$I_{Fe}^{m\acute{e}tal} = k \cdot \sigma_{Fe} \cdot \lambda_{Fe}^{m\acute{e}tal} \cdot D_{Fe}^{m\acute{e}tal} \cdot T_{Fe} \cdot \exp\left(-\frac{d_{Organique}}{\lambda_{Fe}^{m\acute{e}tal}}\right) [1 - \exp\left(-\frac{d_{Oxyde}}{\lambda_{Fe}^{m\acute{e}tal}}\right)] \quad \text{Eq.IV.7}$$

Ces deux dernières relations permettent alors de calculer le rapport selon :

$$\frac{I_N^{Organique}}{I_{Fe}^{Oxyde}} \times \frac{\sigma_{Fe} \cdot \lambda_{Fe}^{Oxyde} \cdot D_{Fe}^{Oxyde} \cdot T_{Fe}}{\sigma_N \cdot \lambda_N^{Organique} \cdot D_N^{Organique} \cdot T_N} = \frac{1 - \exp\left(-\frac{d_{Organique}}{\lambda_N^{Organique}}\right)}{\exp\left(-\frac{d_{Organique}}{\lambda_{Fe}^{Oxyde}}\right) [1 - \exp\left(-\frac{d_{Oxyde}}{\lambda_{Fe}^{Oxyde}}\right)]} \quad \text{Eq.IV.8}$$

Les valeurs du facteur de transmission de l'analyseur utilisé pour réaliser ces analyses sont données dans le tableau IV.8.

T(E)	Fe 2p	N 1s
	3752	3233

Tableau IV.8 : Les facteurs de transmission de l'analyseur Escalab 250 thermo électron fourni par Thermo Electron Corporation.

Les valeurs du libre parcours moyen inélastique (λ) sont reportées dans le tableau IV.9. Ces valeurs sont issues de la base de données du QUASES-IMFP-TPP2M.

$\lambda_{\text{Fe}}^{\text{Métal}}$ (nm)	$\lambda_{\text{Fe}}^{\text{Oxyde}}$ (nm)	$\lambda_{\text{Fe}}^{\text{Organique}}$ (nm)	$\lambda_{\text{N}}^{\text{Organique}}$ (nm)
1,36	1,65	2,51	3,24

Tableau IV.9 : Libre parcours moyen inélastique λ en nm fourni par QUASES-IMFP-TPP2M.

Les valeurs de la section efficace de photoionisation σ_X sont présentées dans le tableau IV.10.

	Fe 2p_{3/2}	N 1s
σ_X	10,82	1,8

Tableau IV.10 : la section efficace de photo-ionisation σ_X

Par application de l'équation IV.8, l'épaisseur de la couche de BA peut alors être calculée et les valeurs obtenues pour les différentes solutions sont présentées dans le tableau IV.11

Solutions	$\delta_{(\text{BA})}$ (nm)
CEM I	2,2 ± 0,3
CEM II	1,6 ± 0,3
CEM III	1,8 ± 0,3
0,1 M NaOH	1,7 ± 0,3

Tableau VI.11 : Épaisseur de la couche organique de BA formée sur la surface d'acier C15, après 60 heures d'immersion à E_{corr} dans les différentes solutions interstitielles synthétiques ainsi qu'en NaOH 0,1 M.

L'épaisseur de la couche de BA adsorbée en surface de l'oxyde est similaire quel que soit la solution utilisée. Il est donc difficile de conclure quant à l'épaisseur de la couche organique. Néanmoins les différences de composition de la couche organique adsorbée entre CEM I, CEM II et CEM III, NaOH nous confortent dans l'idée que la couche organique

adsorbée est très différente d'une solution à l'autre. Pour CEM I et CEM II nous l'attribuons à des complexes « BA+sulfates » et pour CEM III et NaOH à du BA adsorbé.

1.1. Mesures électrochimiques

Tout d'abord le potentiel libre de l'acier doux C15 immergé dans les différentes solutions synthétiques représentatives des solutions interstitielles contenant 10% en volume du bioadjuvant a été suivi pendant 60 h comme présenté précédemment. Néanmoins, aucune variation significative n'est relevée quant à la valeur de E_{corr} en présence de BA. Une légère augmentation de E_{corr} est observée pour les solutions CEM I et II (tableau IV.12). Cette variation n'est pas forcément reliée à un effet direct de l'ajout du bioadjuvant, puisque ce potentiel de corrosion n'est pas bien reproductible d'une expérience à l'autre, sa valeur peut subir des fluctuations de $\pm 0,1$ V/ESS (voir chapitre I).

Solutions	E_{corr} (V/ESS) sans BA	E_{corr} (V/ESS) avec BA
CEM I	-0,81	-0,79
CEM II	-0,77	-0,79
CEM III	-0,71	-0,77

Tableau IV.12 : Potentiel de corrosion après 60 h d'immersion de l'acier doux dans les différentes solutions synthétiques représentatives de la solution interstitielle de béton avec et sans ajout de 10 % en volume de BA.

Ces résultats ne nous permettent pas de trancher quant au mode d'action de l'inhibiteur (anodique ou cathodique). Pour ce faire les courbes de polarisation ainsi que les diagrammes d'impédance ont été tracés après 60 heures d'immersion et sont présentés dans ce qui suit.

1.1.1. Courbes de polarisation anodiques

Les courbes de polarisations anodiques stationnaires obtenues à E_{corr} après 60 h d'immersion avec et sans ajout de bioadjuvant dans les différentes solutions interstitielles sont présentées sur les figures IV.20-22.

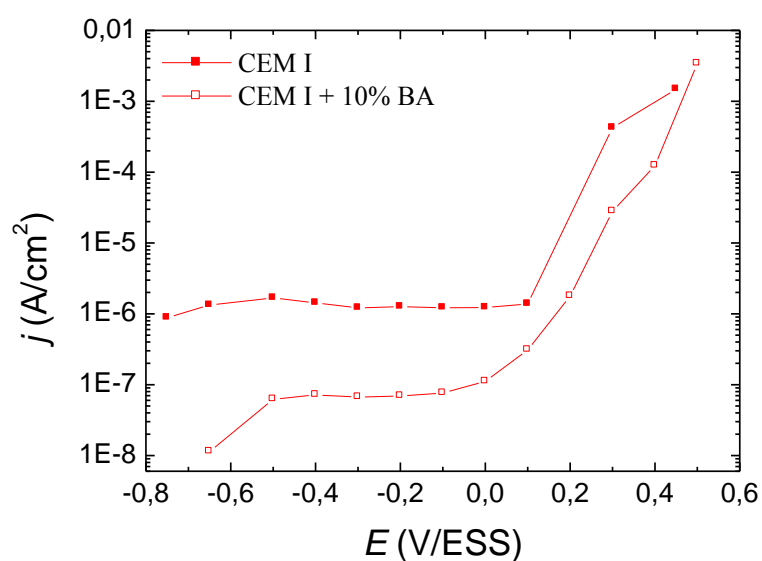


Figure IV.20 : Courbes de polarisation anodiques stationnaires de l'acier C15 tracées après 60 h d'immersion à E_{corr} dans la solution interstitielle synthétique CEM I avec et sans BA. Courbes tracées point par point. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min. Le pH est ajusté à 13.

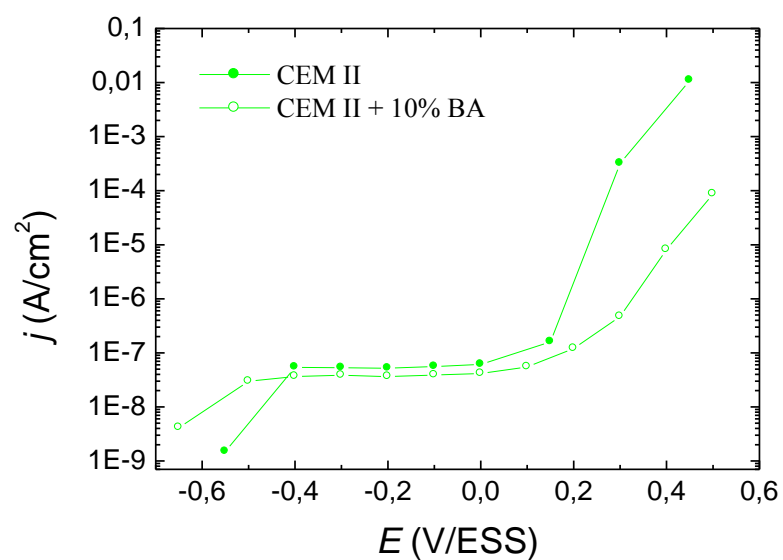


Figure IV.21 : Courbes de polarisation anodiques stationnaires de l'acier C15 tracées après 60 h d'immersion à E_{corr} dans la solution interstitielle synthétique CEM II avec et sans BA. Courbes tracées point par point. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min. Le pH est ajusté à 13.

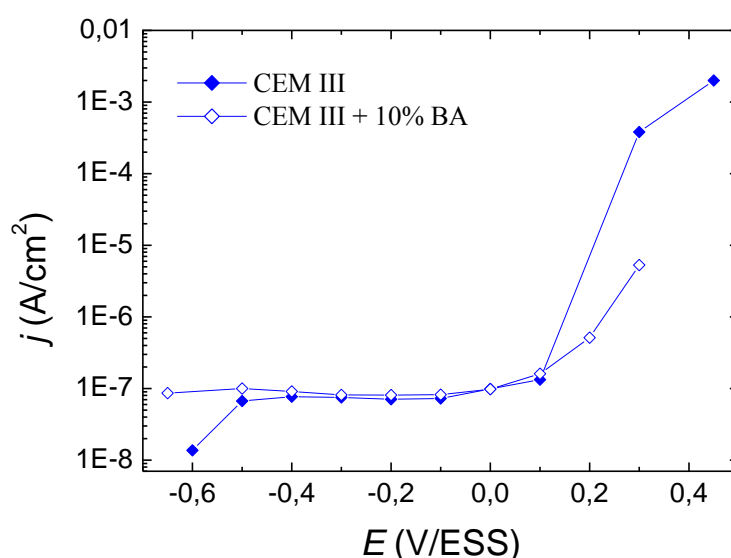


Figure IV.22 : Courbes de polarisation anodiques stationnaires de l'acier C15 tracées après 60 h d'immersion à E_{corr} dans la solution interstitielle synthétique CEM III avec et sans BA. Courbes tracées point par point. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min. Le pH est ajusté à 13.

L'allure des courbes anodiques est similaire avec et sans BA, avec une tendance relativement identique. Ces courbes présentent un palier passif caractéristique de la présence d'une couche d'oxydes à la surface de l'acier doux C15. Ce palier est suivi d'une augmentation de courant correspondant au domaine transpassif.

Dans la solution CEM I, la courbe de polarisation anodique montre une diminution très marquée de la valeur du courant passif après ajout du bioadjuvant, mettant ainsi en évidence le pouvoir inhibiteur du BA. En effet le courant passif $j_{stat} = 1,2 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$ en absence du BA est 10 fois supérieur à celui enregistré en présence du BA $j_{stat} = 6,9 \times 10^{-8} \text{ A.cm}^{-2}$. Par contre, dans les solutions synthétiques CEM II et CEM III (figure IV.21 et IV.22), aucune influence notable de l'ajout du BA ne peut être déduite des courbes anodiques. Les courants stationnaires dans ces deux solutions ne varient pas de façon significative en comparaison avec la solution CEM I (tableau IV.13).

Solution	j_{ss} (A/cm²) sans BA	j_{ss} (A/cm²) avec BA
CEM I	$1,2 \times 10^{-6}$	$6,9 \times 10^{-8}$
CEM II	$5,2 \times 10^{-8}$	$3,6 \times 10^{-8}$
CEM III	$7,1 \times 10^{-8}$	$8,1 \times 10^{-8}$

Tableau IV.13 : Valeurs du courant du palier passif de l'acier doux dans les différentes solutions synthétiques représentatives de la solution interstitielle de béton avec et sans ajout de bioadjuvant (volume ajoutée de BA : 10%).

1.1.2. Diagrammes d'impédance

Les diagrammes d'impédance obtenus à E_{corr} dans les solutions CEM I, II et III sont présentés sur les figures IV.23-25. Ils présentent tous un arc capacitif dont le diamètre augmente de façon importante dans le cas de la solution CEM I. Dans cette solution, la limite basse fréquence est nettement plus élevée en présence de BA, traduisant ainsi l'effet inhibiteur du bioadjuvant ajouté à la solution CEM I. Par contre, l'évolution des diagrammes d'impédance est nettement moins importante pour les solutions CEM II et CEM III. Dans la solution de référence NaOH 0,1 M qui présente un milieu très passivant pour l'acier doux comme cela a été développé lors du chapitre III, l'ajout de BA n'a pas d'influence notable sur le comportement électrochimique du système acier doux / solutions figure IV.26.

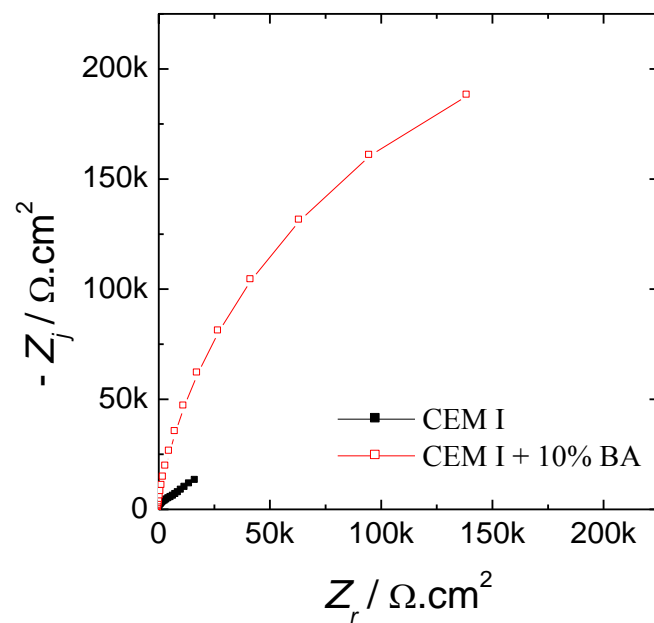


Figure IV.23 : Diagrammes d'impédance de l'acier C15 en solution interstitielle synthétique CEM I avec et sans BA, tracés à E_{corr} après 60 h d'immersion en représentation de Nyquist. Nombre de points par décade: 7. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min.

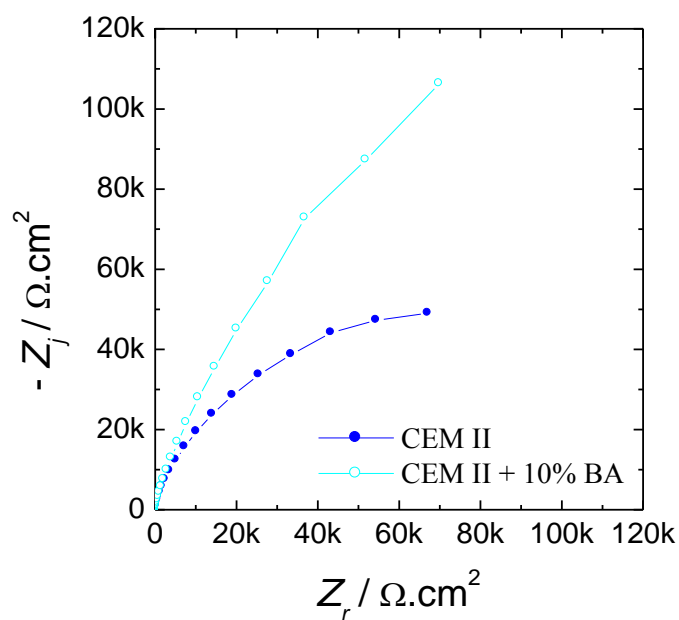


Figure IV.24 : Diagrammes d'impédance de l'acier C15 en solution interstitielle synthétique CEM II avec et sans BA, tracés à E_{corr} après 60 h d'immersion en représentation de Nyquist. Nombre de points par décade: 7. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min.

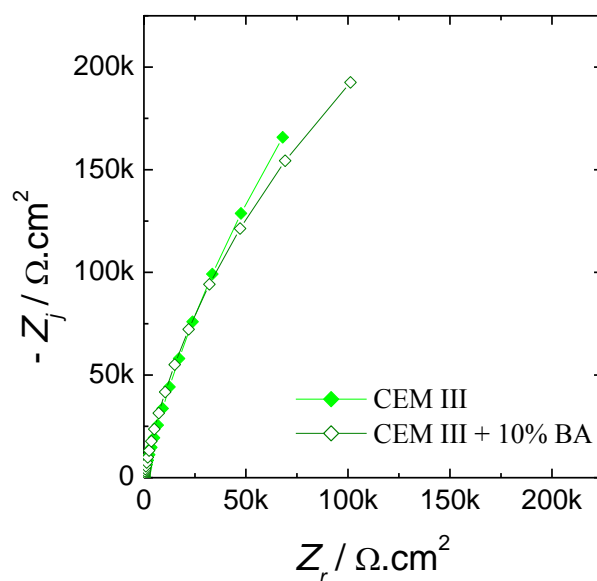


Figure IV.25 : Diagrammes d'impédance de l'acier C15 en solution interstitielle synthétique CEM III avec et sans BA, tracés à E_{corr} après 60 h d'immersion en représentation de Nyquist. Nombre de points par décade: 7. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min.

Ces résultats sont en accord avec les résultats des courbes de polarisation anodiques où le courant de corrosion en présence de BA est 10 fois inférieur à celui sans ajout de BA pour la solution CEM I. Dans la solution CEM II, la différence de comportement électrochimique avec et sans BA n'est pas très marquée, de même qu'en solution CEM III ou pour la solution de référence NaOH 0,1M. On peut ainsi déduire que, quand les conditions sont favorables à la passivation de l'acier doux (solution de référence, solution interstitielle CEM III voire CEM II), aucun effet notable n'est observé en présence de BA. Cependant l'ajout de BA en solution CEM I a mis en évidence le bon pouvoir inhibiteur du bioadjuvant.

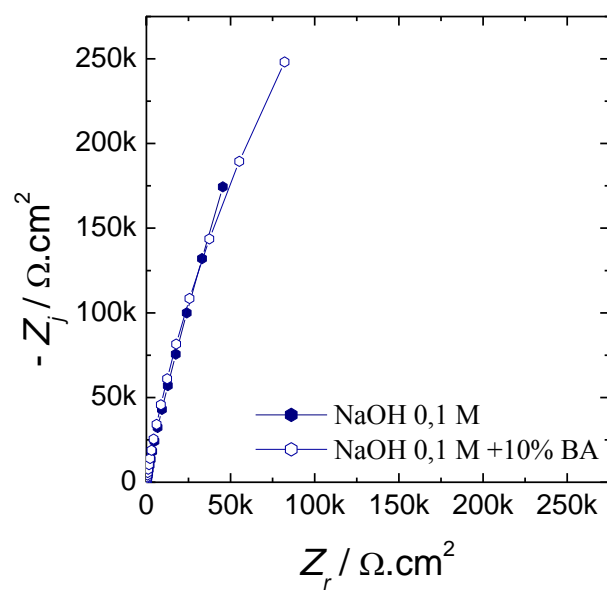


Figure IV.26 : Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist de l'acier C15 tracés à E_{corr} après 60 h d'immersion dans la solution de référence NaOH 0,1 M. Nombre de points par décade: 7. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min.

Conclusions

Cette partie nous a permis de caractériser le comportement électrochimique du système acier doux / solutions interstitielles avec et sans ajout d'un bioadjuvant.

Dans un premier temps, nous avons évalué l'influence de la composition chimique de la solution interstitielle de bétons jeunes (quelques minutes après gâchage du ciment) sur le caractère protecteur du film d'oxydes formé à la surface d'un acier doux C15 dans différentes solutions synthétiques, en combinant mesures électrochimiques et analyses de surface par XPS. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux obtenus dans la solution de référence NaOH 0,1 M, reproduisant l'environnement basique des armatures métalliques dans les bétons. D'après les courbes de polarisation anodiques et les diagrammes d'impédance obtenus à E_{corr} dans les trois solutions interstitielles synthétiques, il apparaît que le pH n'est pas le seul paramètre déterminant le comportement électrochimique de l'acier. À pH 13 constant, le courant stationnaire j_{stat} est 15 fois plus élevé dans la solution CEM I que dans la solution CEM III et le classement du pouvoir passivant des différentes solutions est le suivant : CEM I < CEM II < CEM III \leq NaOH. Ce classement semble dépendre de la concentration en ions sulfate de l'électrolyte : plus les sulfates sont concentrés en solution, plus j_{stat} est élevée et moins la solution est passivante. Ce type de comportement est en accord avec les résultats de la littérature. L'épaisseur de la couche d'oxydes estimée à partir des résultats XPS est similaire quel que soit l'électrolyte et est comprise entre 2 et 3 nm. En revanche, la composition de cette couche diffère selon le milieu dans lequel elle s'est développée. Ainsi, en solution CEM I et CEM II, le fer est exclusivement sous la forme de Fe^{3+} , tandis qu'en solution CEM III, la couche superficielle est constituée d'oxyde de Fe^{3+} et de Fe^{2+} .

La concentration en ions sulfate (entrant dans la composition des solutions) ainsi que la présence ou l'absence de Fe^{2+} dans la composition de la couche d'oxydes sont des paramètres clé à prendre en compte pour comprendre la différence de comportement électrochimique de l'acier dans les différents électrolytes. En effet, il semble que le Fe(II) soit confiné à l'interface métal / couche d'oxydes, formant une couche représentant 20 % ou moins de l'épaisseur totale de la couche passive.

Dans un second temps, on a étudié la différence de comportement électrochimique de l'acier doux C15 dans les différentes solutions interstitielles contenant 10% volumique de BA. Les résultats des courbes de polarisation anodiques ainsi que les diagrammes d'impédance reflètent un effet inhibiteur significatif de l'ajout de BA uniquement dans la solution CEM I pour laquelle une diminution de la valeur du courant passif d'un ordre de grandeur a été observée en présence de BA. Ces résultats ont été confirmés à partir de l'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique en évaluant la limite basse fréquence des diagrammes.

Pour les solutions CEM II et III, l'effet inhibiteur est nettement moins marqué étant donné que ces solutions constituaient déjà un milieu passivant pour l'acier doux. La présence de l'azote à la surface de l'acier doux, mise en évidence par XPS, confirme l'adsorption d'une couche organique, dont l'épaisseur est indépendante de la solution d'étude. La quantité d'azote adsorbée en surface est liée à la concentration en sulfates de la solution. Plus la solution contient des sulfates, moins on adsorbe d'azote. Ce résultat peut s'expliquer par une complexation du BA avec les sulfates puis une adsorption des complexes formés. De ce fait, plus la concentration en sulfates est importante, plus on forme de complexes et moins on fixe d'azote non complexé.

La composition de la couche adsorbée quant à elle est largement différente selon la solution utilisée. Pour CEM I et CEM II (riche en sulfates) le rapport $N/C = 0,11$, pour la solution CEM III (pauvre en sulfates) et la solution NaOH ce rapport N/C vaut environ 0,7.

Quelle que soit la solution étudiée, l'épaisseur de la couche d'oxydes formée sous la couche organique a une épaisseur plus faible en présence de BA. La couche organique adsorbée joue ainsi le rôle de barrière vis-à-vis de la diffusion de l'oxygène, ce qui explique la diminution de l'épaisseur de la couche d'oxydes en présence de BA. Néanmoins cette adsorption améliore considérablement le pouvoir passivant de la couche d'oxydes.

Références

1. Cao, H. T.; Bucea, L.; Sirvivatnanon, V., Corrosion rates of steel embedded in cement pastes. *Cement and Concrete Research* **1993**, *23* (6), 1273-1282.
2. Boah, J. K.; Somuah, S. K.; Leblanc, P., Electrochemical-behavior of steel in saturated calcium hydroxide solution containing Cl^- , SO_4^{2-} , and CO_3^{2-} ions. *Corrosion* **1990**, *46* (2), 153-158.
3. Sagoecrentsil, K. K.; Yilmaz, V. T.; Glasser, F. P., Corrosion inhibition of steel in concrete by carboxylic-acids. *Cement and Concrete Research* **1993**, *23* (6), 1380-1388.
4. Freire, L.; Novoa, X. R.; Montemor, M. F.; Carmezim, M. J., Study of passive films formed on mild steel in alkaline media by the application of anodic potentials. *Materials Chemistry and Physics* **2009**, *114* (2-3), 962-972.
5. Albani, O. A.; Gassa, L. M.; Zerbino, J. O.; Vilche, J. R.; Arvia, A. J., Comparative-study of the passivity and the breakdown of passivity of polycrystalline iron in different alkaline-solutions. *Electrochimica Acta* **1990**, *35* (9), 1437-1444.
6. Moreno, M.; Morris, W.; Alvarez, M. G.; Duffo, G. S., Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions - Effect of carbonation and chloride content. *Corrosion Science* **2004**, *46* (11), 2681-2699.
7. Abd El Haleem, S. M.; Abd El Aal, E. E.; Abd El Wanees, S.; Diab, A., Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel: I. The early stage of passive film formation in Ca(OH)_2 solutions. *Corrosion Science* **2010**, *52* (12), 3875-3882.
8. Tang, Y. M.; Miao, Y. F.; Zuo, Y.; Zhang, G. D.; Wang, C. L., Corrosion behavior of steel in simulated concrete pore solutions treated with calcium silicate hydrates. *Construction and Building Materials* **2012**, *30*, 252-256.
9. Abd El Haleem, S. M.; Abd El Wanees, S.; Abd El Aal, E. E.; Diab, A., Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel II. Role of some anions in the initiation and inhibition of pitting corrosion of steel in Ca(OH)_2 solutions. *Corrosion Science* **2010**, *52* (2), 292-302.
10. Ghods, P.; Isgor, O. B.; McRae, G.; Miller, T., The effect of concrete pore solution composition on the quality of passive oxide films on black steel reinforcement. *Cement & Concrete Composites* **2009**, *31* (1), 2-11.
11. Evans, U. R., *The Corrosion and Oxidation of Metals*. 1960.
12. Macdugall, B.; Graham, M. J., Growth and stability of passive films, in: P. Marcus, J. Oudars (Eds.), *Corrosion Mechanism in Theory and Practice*. Marcey Decker Pub, N., Ed. 1995; p 143.
13. Machet, A.; Galtayries, A.; Zanna, S.; Klein, L.; Maurice, V.; Jolivet, P.; Foucault, M.; Combrade, P.; Scott, P.; Marcus, P., XPS and STM study of the growth and structure of passive films in high temperature water on a nickel-base alloy. *Electrochimica Acta* **2004**, *49* (22-23), 3957-3964.
14. Haruna, T.; Komote, K., Effect of sulfate ion on corrosion of carbon steel in carbonate/bicarbonate solutions,. *Corrosion engineering* **2002**, *51*, 485-494.
15. Abd El Haleem, S. M.; Abd El Wanees, S.; Bahgat, A., Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel. V. Role of chloride and sulphate ions in the corrosion of reinforcing steel in saturated Ca(OH)_2 solutions. *Corrosion Science* **2013**, *75*, 1-15.
16. Gui, J.; Devine, T. M., The influence of sulphate ions on the surface enhanced raman spectra of passive films formed ions. *Corrosion Science* **1994**, *36* (3), 441-462.

17. Montemor, M. F.; Simoes, A. M. P.; Ferreira, M. G. S., Analytical characterization of the passive film formed on steel in solutions simulating the concrete interstitial electrolyte. *Corrosion* **1998**, *54* (5), 347-353.
18. Altayyib, A. J.; Somuah, S. K.; Boah, J. K.; Leblanc, P.; Almana, A. I., Laboratory study on the effect of sulfate-ions on rebar corrosion. *Cement and Concrete Research* **1988**, *18* (5), 774-782.
19. Gui, J.; Devine, T. M., The influence of sulfate-ions on the surface-enhanced raman-spectra of passive films formed on iron. *Corrosion Science* **1994**, *36* (3), 441-462.
20. Singh, G., A Survey of corrosivity of underground mine waters from Indian coal mines. *J.Mine Water* **2006**, *5*, 21-32.
21. Gouda, V. K., Corrosion and corrosion inhibition of reinforcing steel: 1. Immersed in alkaline solution. 1970.
22. Oranowska, H.; Szklarskasmialowska, Z., An electrochemical and ellipsometric investigation of surface films grown on iron in saturated calcium hydroxide solutions with or without chloride ions. *Corrosion Science* **1981**, *21* (11), 735-747.
23. Sagoe-Crentsil, K. K.; Glasser, F. O., Steel in concrete. Part II: Electron microscopy analysis. *Magazine of Concrete Research* **1989**, Vol. 213-220.
24. Cohen, M., The passivity and breakdown of passivity on iron, in: R.P. Frankenthal, J. Kurger, N.J. Princieton (Eds.), *Passivity of Metals*. The Electrochemical Society, 1978; p 521.
25. Gunay, H. B.; Ghods, P.; Isgor, O. B.; Carpenter, G. J. C.; Wu, X., Characterization of atomic structure of oxide films on carbon steel in simulated concrete pore solutions using EELS. *Applied Surface Science* **2013**, *274*, 195-202.
26. Ghods, P.; Isgor, O. B.; Bensebaa, F.; Kingston, D., Angle-resolved XPS study of carbon steel passivity and chloride-induced depassivation in simulated concrete pore solution. *Corrosion Science* **2012**, *58*, 159-167.
27. Zhang, J., Passive Film and Corrosion of Reinforcing steel, A Research Project of the National Research Council Canada. 2 April 2009.
28. Frateur, I.; Lartundo-Rojas, L.; Methivier, C.; Galtayries, A.; Marcus, P., Influence of bovine serum albumin in sulphuric acid aqueous solution on the corrosion and the passivation of an iron-chromium alloy. *Electrochimica Acta* **2006**, *51* (8-9), 1550-1557.
29. Yang, W. P.; Costa, D.; Marcus, P., Resistance to pitting and chemical-composition of passive films of a Fe-17%-Cr alloy in chloride- containing acid-solution. *Journal of the Electrochemical Society* **1994**, *141* (10), 2669-2676.
30. Tang, L. B.; Mu, G. N.; Liu, G. H., The effect of neutral red on the corrosion inhibition of cold rolled steel in 1.0 M hydrochloric acid. *Corrosion Science* **2003**, *45* (10), 2251-2262.
31. Bentiss, F.; Traisnel, M.; Lagrenee, M., Inhibitor effects of triazole derivatives on corrosion of mild steel in acidic media. *British Corrosion Journal* **2000**, *35* (4), 315-320.
32. Sachin, H. P.; Khan, M. H. M.; Bhujangaiah, N. S., Surface Modification of Mild Steel by Orthophenylenediamine and Its Corrosion Study. *International Journal of Electrochemical Science* **2009**, *4* (1), 134-143.
33. Abd-El-Naby, B. A.; Abdullatef, O. A.; Abd-El-Gabr, A. M.; Shaker, M. A.; Esmail, G., Effect of Some Natural Extracts on the Corrosion of Zinc in 0.5 M NaCl. *International Journal of Electrochemical Science* **2012**, *7* (7), 5864-5879.
34. Fiala, A.; Chibani, A.; Darchen, A.; Boulkamh, A.; Djebbar, K., Investigations of the inhibition of copper corrosion in nitric acid solutions by ketene dithioacetal derivatives. *Applied Surface Science* **2007**, *253* (24), 9347-9356.
35. Genet, M.; Dupont-Gillain, C. C.; Rouxhet, P., XPS analysis of biosystems and biomaterials. In *Medical Application of Colloids*, Springer ed.; Matijevic, E., Ed. New York, 2008; pp 177-307.

36. Genet, M.; Dupont-Gillain, C. C.; Rouxhet, P., XPS analysis of biosystems and biomaterials. *Medical Applications of Colloids* **2008**, 177-307.
37. Dufr, Y. F.; Rouxhet, P. G.; Dufrêne, Y. F., X-ray photoelectron spectroscopy analysis of the surface composition of *Azospirillum brasilense* in relation to growth conditions. In *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, Novembre 1996; Vol. 7, pp 271-279.
38. Fehlner, F. P.; Mott, N. F., *mechanism for oxidation of metals*, *Oxidation of Metals*. 1970; Vol. 2.
39. Uhlig, H. H., Corrosion and Corrosion Control. J.W. & Sons Inc, NY: London, 1971; p 189.

Chapitre V

**Comportement à la corrosion localisée de
l'acier doux C15 en présence de chlorures
et de Bioadjuvant**

Les résultats du chapitre III ont permis de montrer l'influence non négligeable de la concentration en ions sulfate sur le comportement à la corrosion d'un acier doux en contact avec la solution interstitielle de béton ainsi que l'effet inhibiteur de bio-adjuvants sur les processus de corrosion dans les solutions interstitielles.

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement électrochimique de l'acier doux C15 en milieux alcalins en présence de chlorures qui sont connus pour être l'une des causes de la dégradation des structures en béton armé. Il a été décidé de travailler dans différentes conditions de pH et de concentrations en chlorures et de comparer les résultats à ceux obtenus dans la solution de référence NaOH 0,1M. Le choix a alors été de travailler dans la solution de référence par ajout de quantités connues de chlorures. De plus, des solutions ne contenant que des chlorures ont été testées suite à la demande de notre partenaire industriel (Chryso) dans le cadre de ce projet ANR, afin de rendre compte de la corrosion d'un milieu marin.

Nous présentons donc dans ce chapitre les résultats des mesures électrochimiques ainsi que les analyses de surfaces obtenus pour l'acier doux C15 immergé dans des solutions contenant différentes concentrations d'ions chlorure à différents pH avec et sans ajout de BA.

1. Comportement à la corrosion de l'acier doux C15 en milieu chlorures

La corrosion induite par pénétration de chlorures n'est possible que lorsque la concentration en chlorures dans le milieu atteint un seuil critique [1] dont la valeur reste encore à ce jour mal connue. En particulier, elle dépend fortement du milieu d'étude et plus spécifiquement du rapport $[Cl^-] / [OH^-]$. Le pH est alors un paramètre déterminant pour l'initiation de la corrosion par les chlorures. En effet, une hypothèse souvent avancée concerne la compétition entre les chlorures et les hydroxydes : les ions chlorure catalysent la dissolution de la couche passive alors que simultanément les ions hydroxydes favorisent sa reconstitution (cicatrisation).

Les différentes solutions testées dans ce travail sont présentées dans le tableau V.1 :

Solutions	Composition	pH
S1	NaOH 0,1 M + NaCl 0,5 M	13
S2	NaOH 0,1 M + NaCl 1 M	13
S3	NaCl 0,5 M	6,5
S4	NaCl 1 M	6,5

Tableau V.1 : composition des différentes solutions contenant les chlorures.

Les solutions S1 et S2 sont utilisées afin d'évaluer l'influence de l'ajout des ions chlorure dans un milieu alcalin tout en gardant un pH élevée égale à 13. Les solutions S3 et S4 nous permettrons d'évaluer l'influence du pH.

1.1. Influence de la concentration en chlorures sur le comportement anodique de l'acier doux C15

Les courbes de polarisation anodique de l'acier doux C15 obtenues après 60 h d'immersion à E_{corr} dans les solutions S1 et S2 en comparaison avec celle obtenue dans la solution de référence NaOH 0,1 M sont présentées sur la figure V.1.

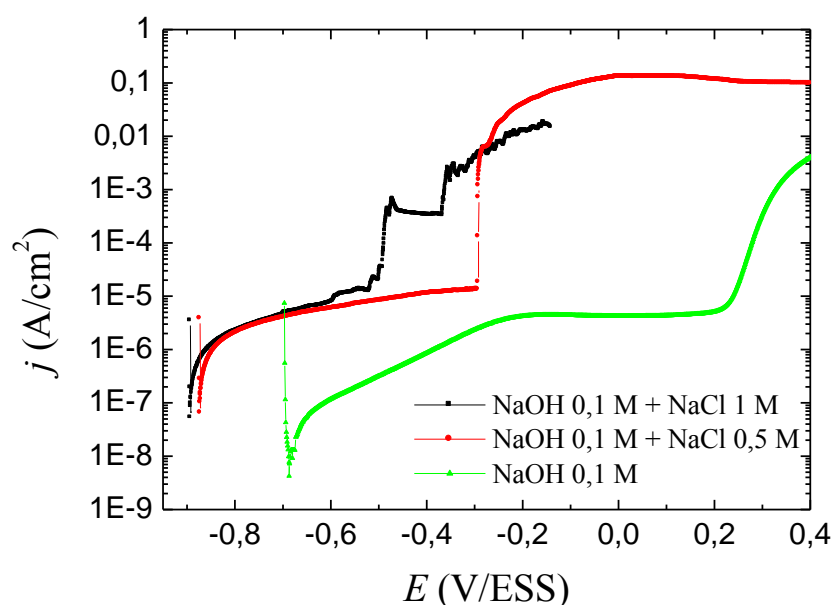


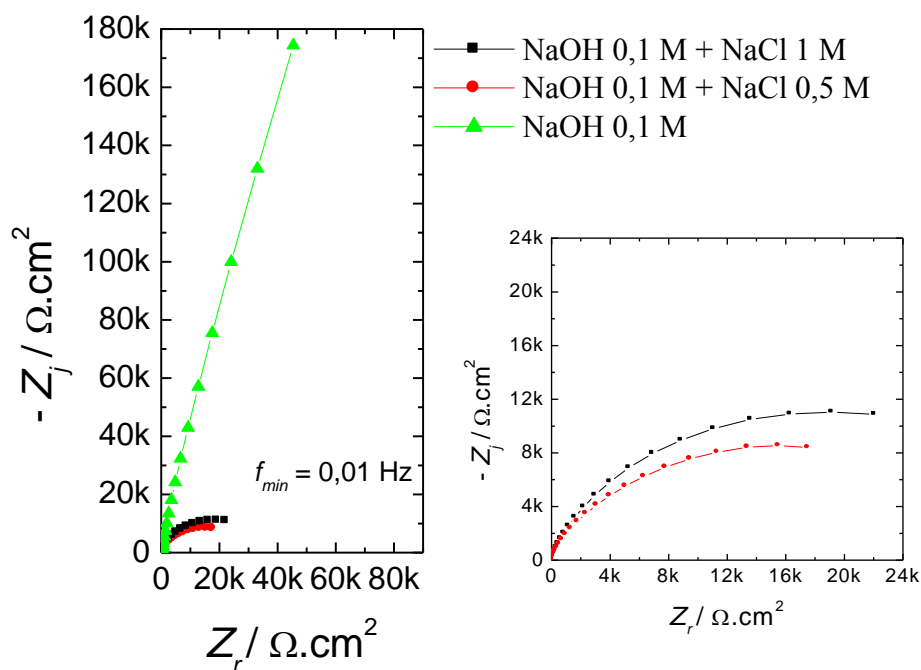
Figure V.1 : Courbes de polarisation anodiques de l'acier C15 après 60 h d'immersion au potentiel de corrosion (E_{corr}) en solution S1 et S2 contenant différentes concentrations en chlorures, ainsi qu'en solution NaOH 0,1 M. Vitesse de balayage $v = 0,5$ mV/s. pH ajusté à 13.

Il faut noter que contrairement aux résultats présentés précédemment, les courbes anodiques ont été tracées avec une vitesse de balayage de 0,5 mV/s. En effet, il est impossible de travailler en conditions stationnaires car en présence d'une telle concentration en ions chlorure ($\geq 0,5$ mol/L) une polarisation prolongée induit la destruction de la couche passive formée à la surface.

En présence de chlorures, les deux courbes ont la même allure. Elles présentent un palier de passivité dont la longueur (quelques centaines de mV) dépend de la concentration en ions chlorure. La valeur du courant de palier n'est pas très différente avec et sans chlorures, et est de l'ordre de quelque μA . La valeur du potentiel de corrosion E_{corr} est quant à elle beaucoup plus cathodique en présence de chlorures que dans une solution ne contenant que de la soude : sa valeur est de l'ordre de -0,9 V/ESS en présence de chlorures, valeur très cathodique par rapport à celle obtenue en absence de chlorures (-0,7 V/ESS). Ce résultat est en accord avec les nombreuses études de la littérature, et en particulier avec les travaux d'Abd el Haleem *et al.*[2] pour lesquels le potentiel de corrosion devient de moins en moins noble lorsque la concentration en chlorures augmente.

Dans la solution S1, une concentration en ions chlorure de 0,5 mol/L permet encore la cicatrisation de l'acier par effet de l'hydroxyde de sodium et ce jusqu'à un potentiel de -0,3 V/ESS. Il a été montré que l'initiation de la corrosion par piqûre est le résultat d'un mécanisme d'adsorption des ions à la surface de l'acier [3] et qu'il y a compétition entre l'adsorption des ions chlorure et les ions OH^- à la surface. Ainsi, la présence de ce pseudo-palier de passivité montre bien que sur ce domaine de potentiel le processus de cicatrisation de la couche d'oxydes par les ions OH^- l'emporte sur le processus de destruction de la couche d'oxydes par les ions chlorure [4,5]. Une brusque augmentation du courant à $E = -0,3$ V/ESS pour la solution S1, et à $E = -0,5$ V/ESS pour la solution S2 est observée. Ce potentiel est correspond au potentiel de piqûration et sa valeur augmente en fonction de la concentration en ions chlorure dans le milieu. Ce résultat est aussi en accord avec la littérature qui rapporte que le risque de corrosion augmente quand le rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ augmente [6,7].

La figure V.2 présente les différents diagrammes d'impédance tracés à E_{corr} dans les solutions S1 et S2 en comparaison avec celui obtenu dans la solution NaOH 0,1 M.



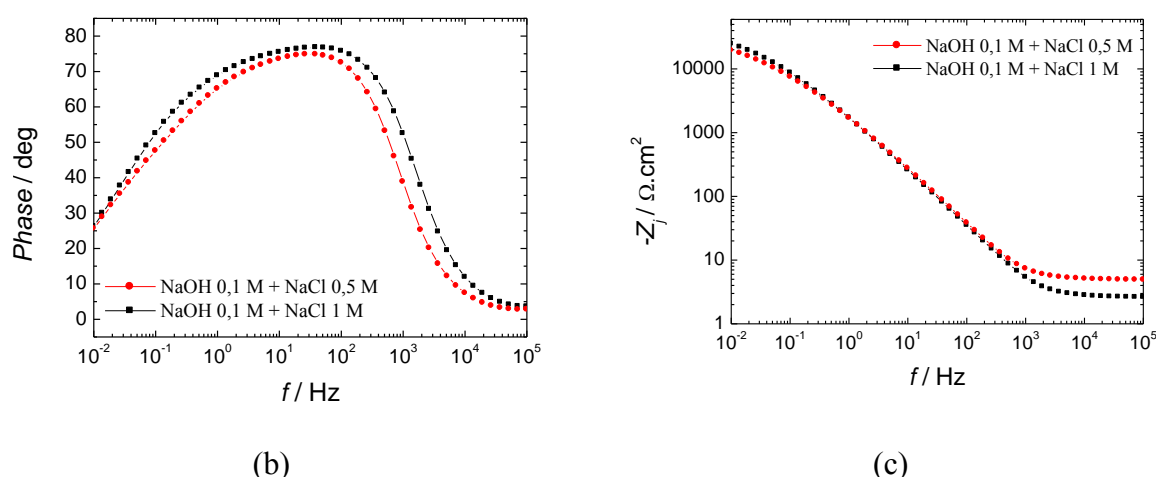


Figure V.2 : Diagrammes d'impédance de l'acier C15 tracés à E_{corr} après 60 h d'immersion en solution S1 et S2 ainsi qu'en solution NaOH 0,1 M, (a) Diagrammes de Nyquist, (b) représentation de Bode de la phase et (c) partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence. Nombre de points par décade : 7. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min.

Il est clair que les diagrammes obtenus en milieu chlorures montrent une réactivité bien plus grande (donc une impédance plus petite) que dans une solution sans chlorures. Cependant, les différents diagrammes présentent une allure similaire. Dans la solution NaOH, le diagramme en représentation de Nyquist présente un arc capacitif de large diamètre, représentatif de la présence d'une couche d'oxydes passive. Dans le cas des solutions S1 et S2, l'arc capacitif reflète la présence d'une couche d'oxydes à la surface en haute fréquence, mais la partie basse fréquence intègre la présence de piqûres ce qui se traduit par une limite BF de faible valeur (par comparaison à la valeur obtenue dans la solution d'hydroxyde de sodium). Dans les deux cas, la représentation de Bode de la phase met quant à elle en évidence la présence d'une seule constante de temps.

De plus, ces résultats montrent que la couche d'oxydes formée en présence d'une solution contenant des ions chlorure ($\geq 0,5$ mol/L) n'est pas suffisante afin d'apporter la passivité requise pour empêcher la corrosion de l'acier doux C15. Ces résultats rejoignent ceux présentés par Abd el Kader *et al.* [8].

1.2. Influence du pH sur le comportement à la corrosion de l'acier doux

La figure V.3 présente les courbes anodiques tracées dans les solutions S3 et S4 après 60 h d'immersion au potentiel de corrosion.

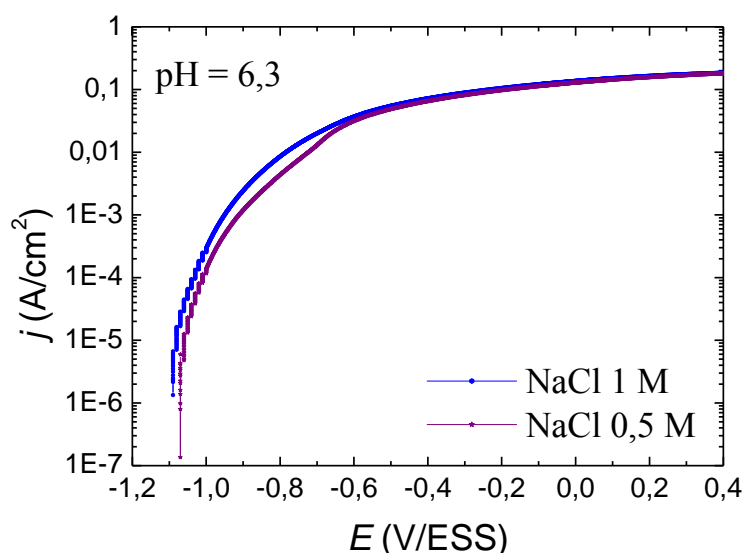


Figure V.3 : Courbes de polarisation anodiques de l'acier C15 en solution S3 et S4, après 60 h d'immersion au potentiel de corrosion (E_{corr}). Vitesse de balayage $v = 0,5$ mV/s.

Les valeurs très cathodiques du potentiel de corrosion en comparaison avec les valeurs relevées pour les solutions S1 et S2, reflètent l'absence de couche d'oxydes (qui est pourtant formée à l'air avant immersion), et ainsi le processus de dissolution du métal avec initiation de la corrosion par piqûres [4]. La couche d'oxydes est détruite suite à l'attaque des ions chlorure présents dans le milieu et en solution pH neutre, la quantité d'ions OH⁻ est trop faible pour permettre la repassivation du métal. De plus, ces courbes de polarisation ne montrent aucun palier passif suite à la corrosion sévère que subit l'acier après 60 h d'immersion comme l'illustrent les photos présentées sur la figure V.4. Ces dernières montrent la formation de produits de corrosion sur l'électrode de l'évolution de la solution électrolytique qui contient une boue de produits de corrosion.



Figure V.4 : Photos d'une électrode après le tracé d'une courbe de polarisation anodique dans la solution S4.

De même les résultats des diagrammes d'impédance tracés au potentiel de corrosion dans les solutions S3 et S4 sont présentés sur la figure V.5.

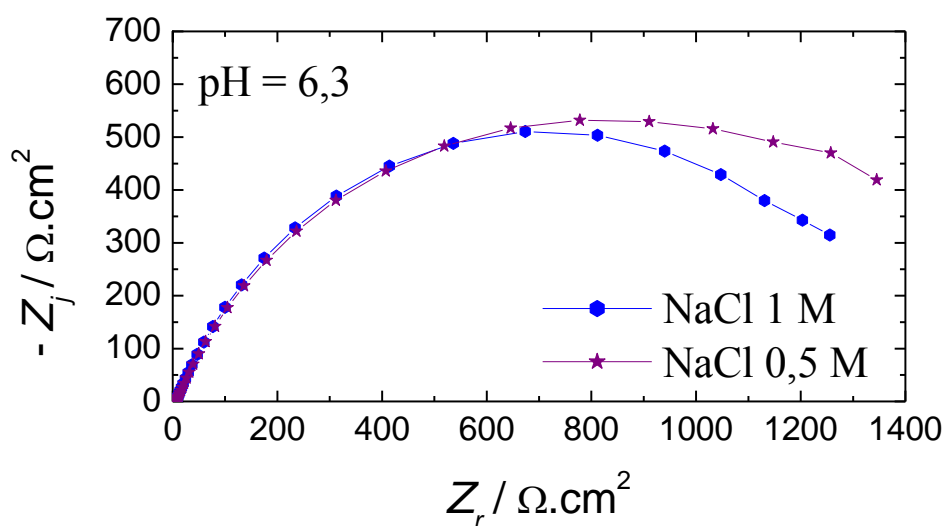
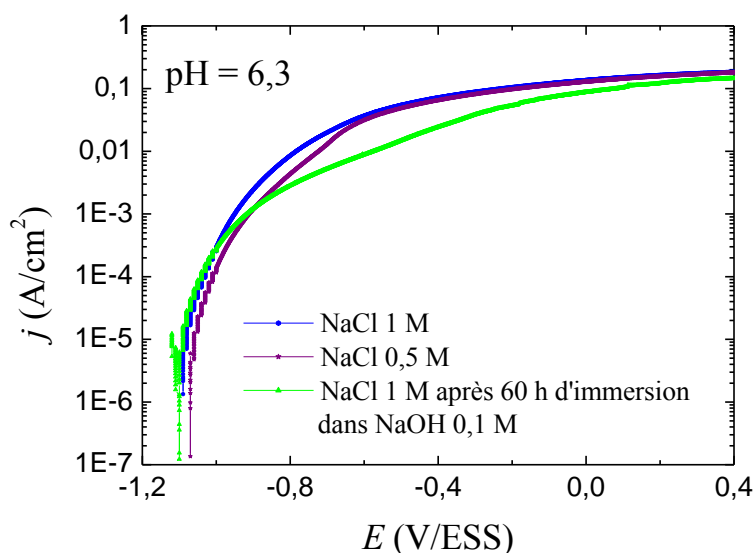


Figure V.5 : Diagrammes d'impédance de l'acier C15 en représentation de Nyquist à E_{corr} après 60 h d'immersion en solution S3 et S4. Nombre de points par décade : 7. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min.

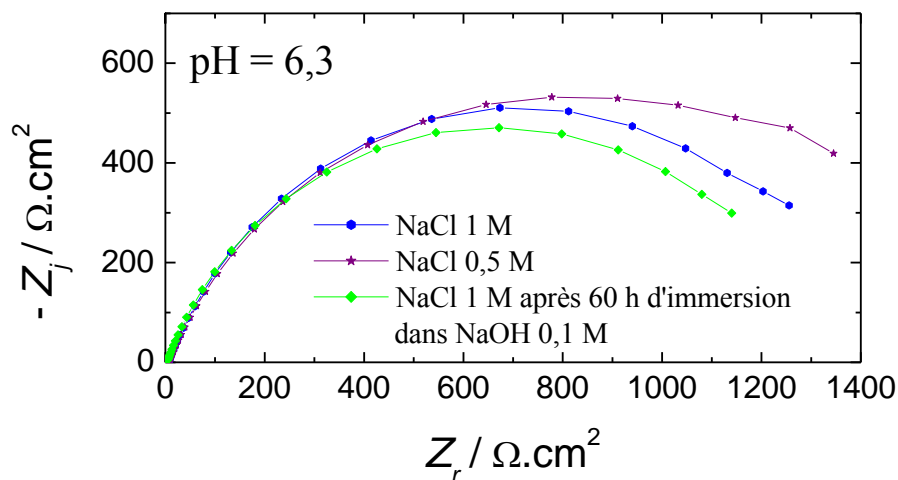
L'allure des diagrammes d'impédance est identique dans les deux cas, et la valeur basse fréquence est 40 à 50 fois plus petite que celle obtenue par extrapolation pour des expériences menées en milieu pH = 13. Ces résultats corroborent le caractère agressif des solutions S3 et S4.

1.3. Influence de l'immersion préalable en solution NaOH

Les résultats obtenus dans les solutions S3 et S4 ont montré une corrosion sévère de l'acier doux, ce qui nous a poussés à essayer de voir si une immersion préalable dans la solution de référence conduirait également à la formation d'une couche passive protectrice qui empêcherait l'attaque des ions chlorure. L'idée sous-jacente est que dans un milieu type béton, le pH de la solution interstitielle est très basique, ce qui permet à la barre d'acier de se protéger en développant une couche passive. Cependant, on peut s'interroger sur la résistance de cette couche ainsi formée lorsqu'elle est ensuite mise au contact d'une solution agressive pouvant perturber son équilibre. La courbe anodique et le diagramme d'impédance ainsi obtenus sont présentés sur la figure V.6 en comparaison avec les résultats obtenus dans les solutions S3 et S4.



(a)



(b)

Figure V.6 : Courbes de polarisation anodiques et diagrammes d'impédance de l'acier C15 en solution S3, S4, après 60 h d'immersion au potentiel de corrosion (E_{corr}). Vitesse de balayage $v = 0,5$ mV/s. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min.

La valeur du potentiel de corrosion ainsi que l'allure de la courbe de polarisation obtenue après immersion préalable dans la solution de référence pendant 60 h montrent que l'agressivité du milieu est très importante. En effet, dès immersion dans la solution S4, une variation brusque du potentiel de corrosion est observée. De plus aucun effet de la pré-immersion n'est à noter, ni à sur la courbe anodique, ni sur le diagramme d'impédance. On en déduit donc que même si une couche protectrice est formée sur l'acier, celle-ci n'est pas suffisante pour résister à l'effet concomitant d'une diminution de pH et d'une augmentation de la concentration en ions chlorure.

2. Adsorption et effet de l'ajout du BA sur le comportement à la corrosion de l'acier doux C15 en présence de chlorures

L'efficacité du bioadjuvant comme inhibiteur a aussi été testée en condition de corrosion localisée comme présenté dans ce qui suit. L'influence des chlorures peut être minimisée en ajoutant des inhibiteurs de corrosion au sein du béton au cours de sa préparation [9]. En effet, dans cette partie seuls les résultats obtenus dans la solution S1 seront présentés.

2.1. Solutions contenant des chlorures à pH 13

Les courbes de polarisation anodiques stationnaires obtenues après 60 h d'immersion à E_{corr} avec et sans ajout de bioadjuvant dans la solution S1 sont présentées sur la figure V.7.

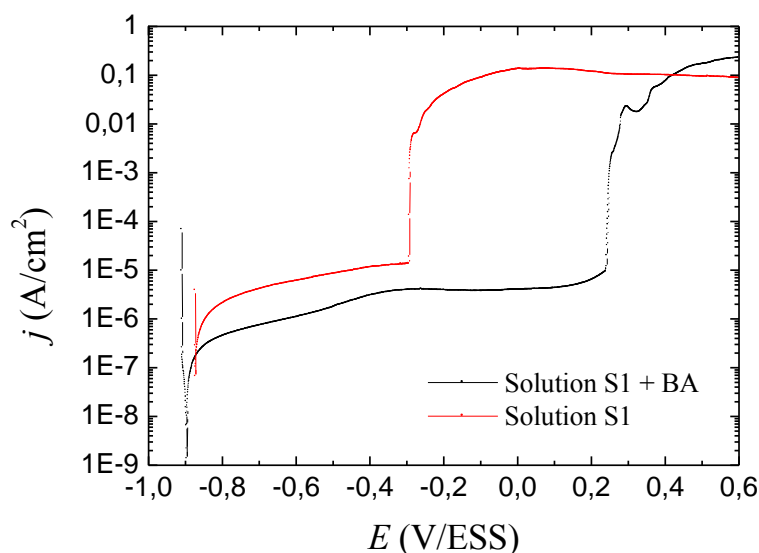


Figure V.7 : Courbes de polarisation anodiques de l'acier C15 en solution S1 avec et sans ajout de BA, après 60 h d'immersion au potentiel de corrosion (E_{corr}). Vitesse de balayage $v = 0,5$ mV/s.

L'allure des courbes est la même. Cependant le potentiel de corrosion après ajout de BA est sensiblement plus cathodique dans ce cas. Les résultats présentés dans les chapitres précédents montrent que l'influence du BA sur la valeur du potentiel de corrosion ne peut être déterminée. En effet, la valeur de E_{corr} fluctue de façon sensible d'une expérience à l'autre. Néanmoins l'influence de l'ajout du BA est nettement plus visible sur la valeur du courant passif (pratiquement un ordre de grandeur) ainsi que sur le potentiel de piqûration qui est déplacé d'environ 500 mV vers des potentiels plus anodiques. En effet, en présence de 10% volumique de BA, le palier passif est étendu sur plusieurs centaines de mV. Ces résultats mettent en évidence le bon pouvoir inhibiteur de corrosion du bioadjuvant ajouté en solution. On remarque aussi que l'efficacité du BA sur le courant de passivité est comparable en présence et en absence d'ions chlorures en solution.

De la même façon, des diagrammes d'impédance ont été tracés au potentiel de corrosion avec et sans ajout de BA et sont présentés sur la figure V.8.

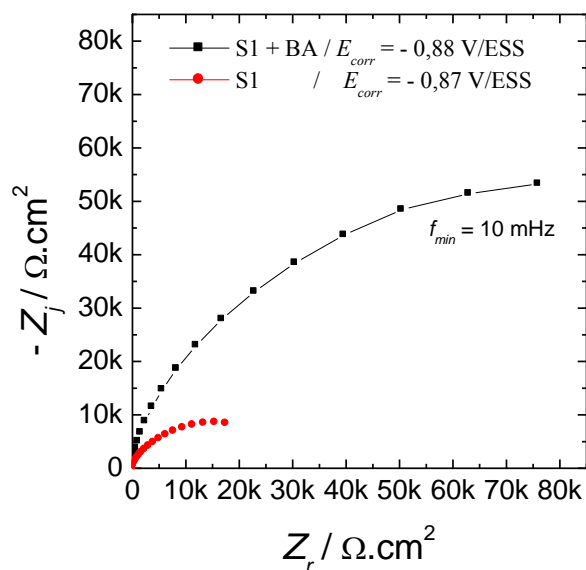


Figure V.8 : Diagrammes d'impédance de l'acier C15 en représentation de Nyquist à E_{corr} après 60 h d'immersion en solution S1 avec et sans ajout de BA. Nombre de points par décade : 7. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min.

Les diagrammes en représentation de Nyquist présentent une boucle capacitive. Le diamètre de cette boucle capacitive augmente considérablement en présence de BA, traduisant le caractère protecteur de la couche d'oxydes ainsi formée, ce qui est en accord avec les résultats obtenus à partir des courbes de polarisation.

En solution S2, l'ajout du bioadjuvant révèle aussi un effet inhibiteur de corrosion marqué. Les courbes de polarisation anodiques obtenues avec et sans ajout de BA sont présentées figure V.9.

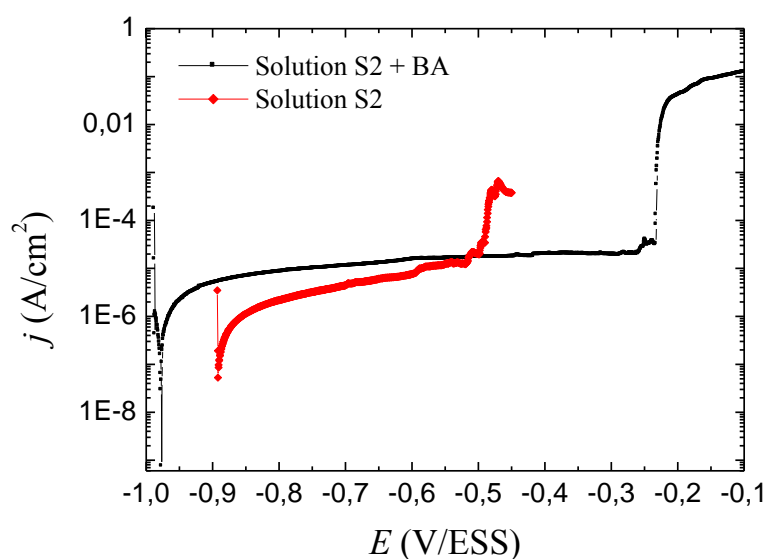


Figure V.9 : Courbes de polarisation anodiques de l'acier C15 après 60 h d'immersion au potentiel de corrosion (E_{corr}) en solution S2 avec et sans ajout de BA. Vitesse de balayage $v = 0,5 \text{ mV/s}$.

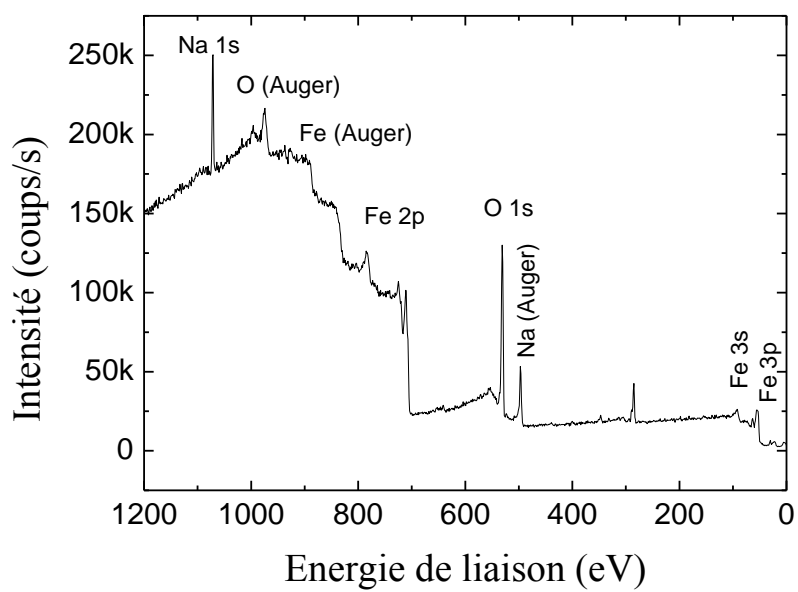
Dans la solution S2 sans ajout de BA, la courbe de polarisation présente un pseudo-palier passif très étroit tandis qu'en présence de BA, le palier passif est très bien défini et s'étend sur plus de 700 mV avec une valeur de courant passif de l'ordre $10 \mu\text{A}$.

3. Analyse de surface XPS

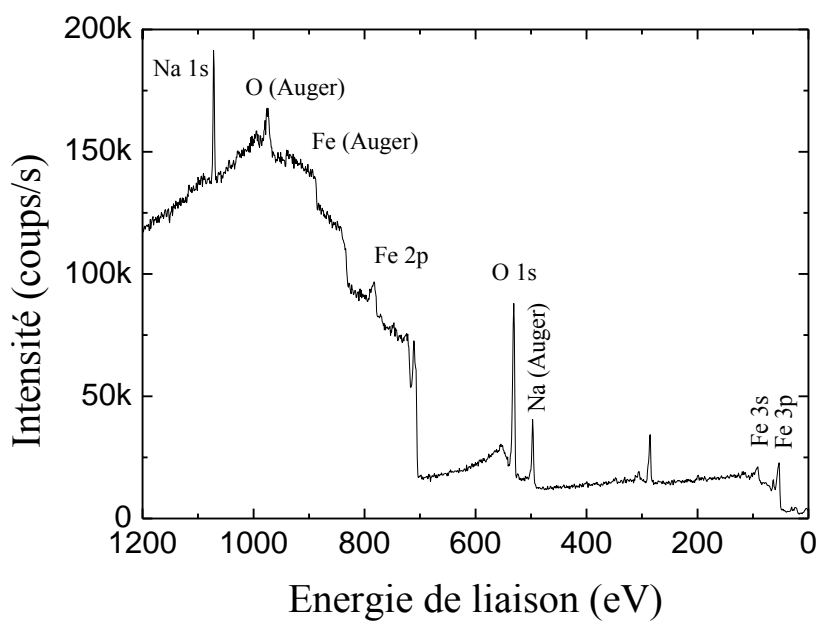
3.1. En solution S1 avec et sans ajout de BA

3.1.1. Adsorption du bioadjuvant

Les analyses de surface par XPS de l'acier doux C15 ont été réalisées après 60 h d'immersion à E_{corr} dans la solution S1 avec et sans ajout de BA, afin d'estimer la composition chimique et l'épaisseur de la couche d'oxydes formée, ainsi que l'épaisseur de la couche organique adsorbée en présence de BA.



(a)

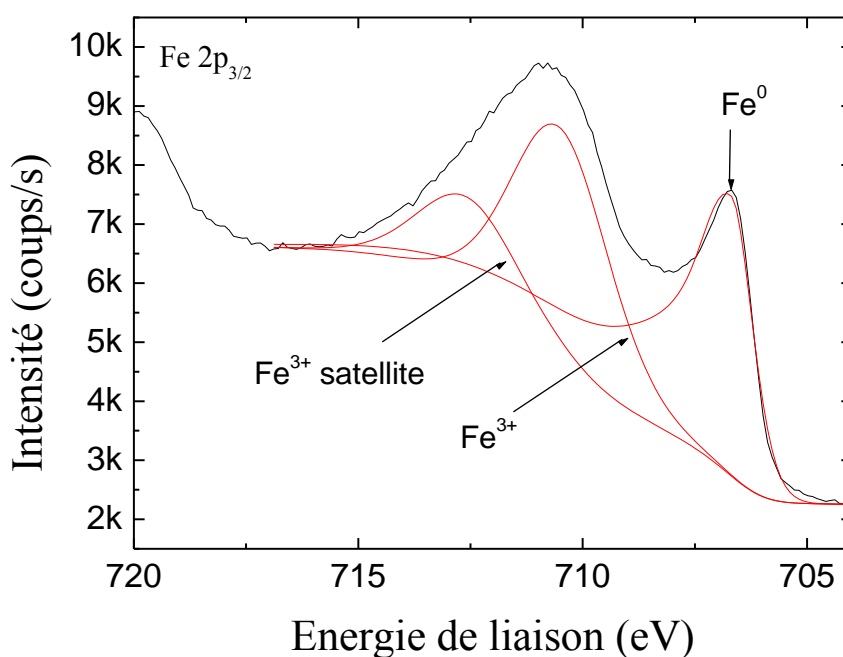


(b)

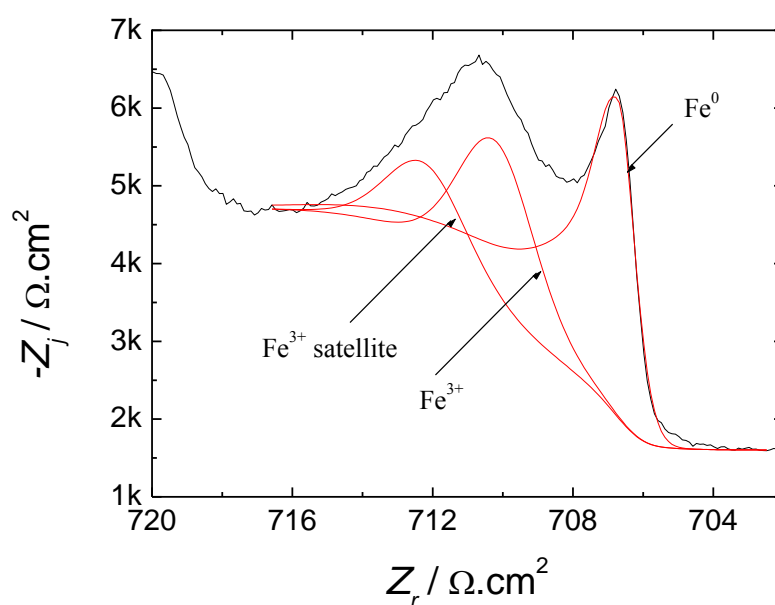
Figure V.10 : Spectres XPS généraux de l'acier doux C15 après 60 h d'immersion à E_{corr} dans la solution S1 (a) sans BA, (b) avec ajout de 10 % volumique de BA.

Sur les spectres généraux (figure V.10), on peut observer les pics du fer, du carbone et de l'oxygène, de même que ceux des éléments provenant de l'électrolyte, à savoir le sodium. L'intensité de ces pics est différente selon le milieu d'étude.

La décomposition du spectre du niveau de cœur Fe $2p_{3/2}$ en contributions élémentaires met en évidence trois pics (figure V.11(a) et (b)). Le premier pic, centré sur une énergie de liaison de 706,5 eV, est caractéristique du fer à l'état métallique (Fe^0). La deuxième et la troisième contribution à 710,7 et 712,8 eV correspondent respectivement au pic principal et au pic satellite du fer au degré d'oxydation +III (Fe^{3+} dans Fe_2O_3 et/ou $FeOOH$). Aucun épaulement significatif n'est observé pour des énergies de liaison voisines de 709 eV, caractéristiques du fer au degré d'oxydation +II. Ces résultats rejoignent ceux déjà présentés dans les chapitres III et IV.



(a)



(b)

Figure V.11 : Spectres XPS du niveau de cœur $Fe\ 2p_{3/2}$ de l'acier C15 après 60 h d'immersion à E_{corr} dans la solution S1 (a) sans BA, (b) avec ajout de 10% volumique de BA. Trait noir : spectres expérimentaux ; trait rouge : décomposition.

La décomposition des spectres du fer en contributions élémentaires permet de calculer l'épaisseur de la couche d'oxydes, les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V.2.

Solutions	δ_{ox} (nm)
S1	$1,8 \pm 0,3$
S1 + 10% BA	$1,3 \pm 0,3$

Tableau V.2 : Épaisseur de la couche d'oxydes formée sur la surface d'acier C15, après 60 heures d'immersion à E_{corr} dans la solution S1, avec et sans ajout de 10% volumique de BA.

En accord avec les résultats présentés dans les chapitres précédents, l'épaisseur de la couche d'oxydes formée à la surface de l'acier doux en immersion dans une solution alcaline est de l'ordre de quelques nanomètres. Ici l'épaisseur de la couche d'oxydes est égale à 1,8 nm, valeur en accord avec celles généralement obtenues dans la littérature. En présence de

BA, l'épaisseur de la couche d'oxydes est égale à 1,3 nm. Cette valeur est inférieure à la valeur trouvée sans ajout de BA. Cette diminution a déjà été mise en évidence sans chlorures et est expliquée au chapitre IV.

De plus, le spectre de l'azote N 1s obtenus après 60 h d'immersion dans la solution S1 en présence de BA présenté sur la figure V.12, montre la présence d'un pic symétrique centré à une énergie de liaison de 400,2 eV, associé aux groupements amine et amide présents dans les protéines, comme cela a été déjà observées dans les différents solutions interstitielles en présence de BA.

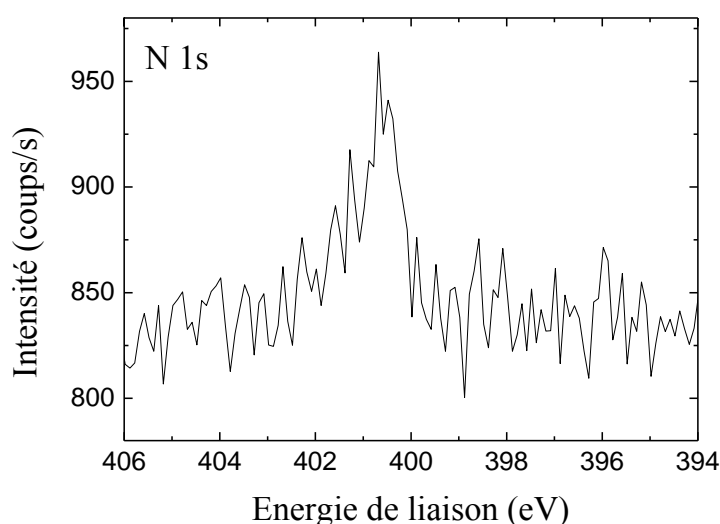


Figure V.12 : Spectres XPS du niveau de cœur N 1s de l'acier C 15 après 60 d'immersion à E_{corr} dans la solution S1 avec ajout de 10% de BA.

Ainsi le rapport atomiques N/Fe est calculé et comparés à celui obtenus dans la solution de référence NaOH 0,1 M (afin d'évaluer l'influence de l'ajout d'ions chlorure) et présenté dans le tableau V.3. La quantité d'azote adsorbée à la surface de l'acier en présence de chlorures est très faible par rapport à celle observé dans la solution de référence.

Solution	S1 + BA	NaOH 0,1 M + BA
N/Fe	0,04	0,24

Tableau V.3 : Rapports atomiques calculés à partir des spectres des niveaux de cœur N 1s et Fe 2p_{3/2} de l'acier C15 après 60 h d'immersion à E_{corr} dans la solution S1 ainsi qu'en solution de référence NaOH 0,1 M avec 10% de BA.

L'analyse des spectres haute résolution Cl 2p avec et sans ajout de BA quant à elle met en évidence la présence de chlorures à la surface après ajout de BA. La figure V.13 présente le spectre du niveau de cœur du Cl 2p pour une électrode immergée en solution S1 avec et sans ajout de BA.

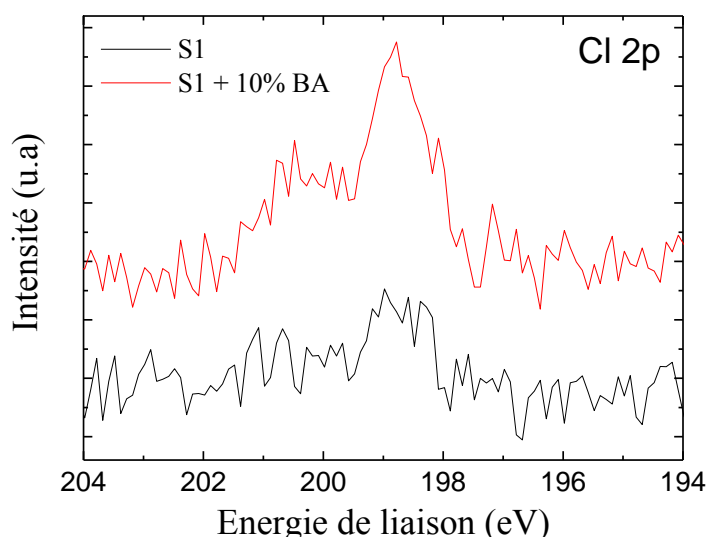


Figure V.13 : Spectres XPS du niveau de cœur Cl 2p de l'acier C 15 après 60 d'immersion à E_{corr} dans la solution S1 avec et sans ajout 10% de BA.

Dans la solution S1 et avant ajout de BA, l'exploitation du spectre de niveau de cœur Cl 2p met en évidence la présence de traces de chlorures. Après ajout de BA, ce spectre montre clairement la présence de chlorures adsorbés à la surface avec un rapport Cl/Fe = 0,06. Ce résultat semble rejoindre les résultats précédemment présentés en présence de concentration élevée en sulfates (chapitre IV). Ici la concentration en chlorures dans le milieu est très élevée ($[Cl^-] = 500 \text{ mMol/l}$), et la quantité d'azote adsorbée très faible. On peut donc penser qu'il y a formation de complexe <BA + ions agressifs>, dans ce cas les ions chlorure. Les complexes formés viendraient en partie se fixer à la surface.

3.1.2. Nature de la couche organique déposée

La décomposition du spectre du carbone (figure V.14) a été faite pour le spectre obtenu en solution S1 en présence de BA. Elle met en évidence la présence de cinq contributions : le pic à 283,0 eV est attribué à la présence de carbures ; le pic à 285,0 eV est

attribué à C-C et C-H ; le pic à 287,3 eV est attribué à la présence de liaison C-N et C-O ; le pic à 288,9 eV est attribué à O=C-O et O=C-N ; et finalement le dernier pic à 290 eV est attribué aux carbonates. A partir des signaux de l'azote N 1s et du carbone C 1s, il est possible de calculer les rapports atomiques 'azote/carbone' ou 'carbone/carbone'. Les valeurs ainsi obtenues pour l'acier doux immergé dans la solution S1 en comparaison avec ceux obtenus dans la solution de référence sont présentées dans le tableau V.4.

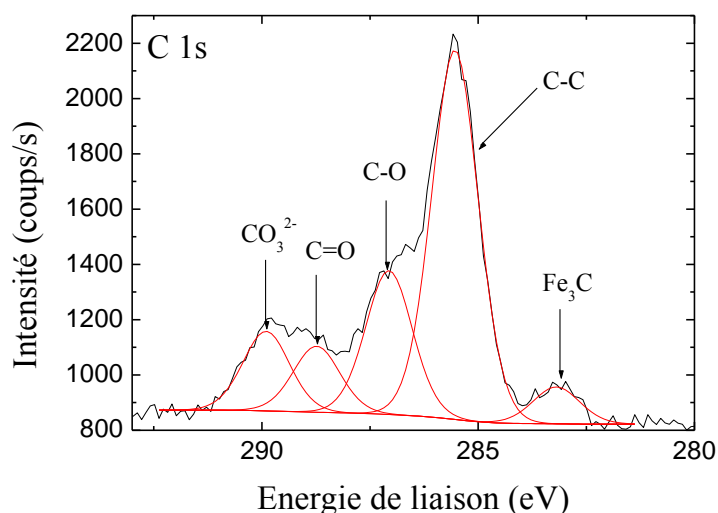


Figure V.14 : Spectre XPS du niveau de cœur C 1s de l'acier C 15 après 60 d'immersion à E_{corr} dans la solution S1 avec ajout de 10% de BA.

Solutions	N/C _{total}	N/(C ₂ +C ₃)	C ₁ /C _{total}	C ₂ /C _{total}	C ₃ /C _{total}
S1 + BA	0,03	0,08	0,64	0,25	0,11
NaOH	0,05	0,24	0,77	0,16	0,07

Tableau V.4 : Le rapport atomique calculé à partir des spectres des niveaux de cœur N 1s et C 1s de l'acier C15 après 60 h d'immersion à E_{corr} dans la solution S1 ainsi qu'en solution de référence NaOH 0,1 M avec 10% de BA.

Les valeurs des différents rapports N/C montrent que la couche organique adsorbée à la surface est différente en présence de chlorures. Malheureusement l'exploitation des résultats ne peut être poussée plus loin. En effet, la connaissance des paramètres de la molécule utilisée étant très restreinte cela nous empêche de tirer des conclusions quant à la composition et l'épaisseur exacte de la couche organique adsorbée.

Conclusions

L'influence de la concentration en chlorures ainsi que celle du pH sur la corrosion de l'acier C15 ont été évaluées lors de ce chapitre, d'abord en absence de bioadjuvant, puis après ajout de 10% en volume de BA.

A pH 13, les courbes de polarisation et les diagrammes d'impédance obtenus sans ajout de BA ont mis en évidence la présence d'une couche d'oxydes à la surface de l'acier doux C15. L'épaisseur de cette couche d'oxydes qui a été déterminée par XPS, est de l'ordre de 1 à 2 nanomètres. De plus, un potentiel de piqûration est observé et dont la valeur augmente quand la concentration en chlorures dans le milieu diminue.

A pH 6, les courbes de polarisation montrent que le phénomène de corrosion par piqûres est très actif dès l'immersion de l'acier doux en solution. Après ajout de BA, on observe un effet inhibiteur de corrosion significatif. Le palier de passivation est mieux défini et le potentiel de corrosion prend une valeur plus petite sur une gamme de potentiels plus anodiques.

Les résultats XPS ont mis en évidence une épaisseur de couche d'oxydes inférieure à celle trouvée sans BA, comme cela a été observé en présence de sulfates (résultats présentés lors du chapitre IV). Cette couche est formée exclusivement de Fe^{3+} . La présence du pic de l'azote confirme bien l'adsorption d'une couche organique à la surface. La quantité d'azote adsorbée en surface est très faible dans les conditions étudiées. Ce résultat peut s'expliquer par une complexation du BA avec les ions agressifs puis une adsorption des complexes formés, d'où la présence de chlorures à la surface uniquement après ajout de BA. L'épaisseur et la composition de la couche organique, quant à elle, semble différente en présence de chlorures mais malheureusement aucune donnée quantitative ne peut être obtenues, les caractéristiques (masse molaire, formule chimique, densité) de la BA n'étant pas connues, et encore moins les caractéristiques du complexe « BA + chlorures ».

Références

1. Glass, G. K.; Buenfeld, N. R., The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. *Corrosion Science* **1997**, 39 (5), 1001-1013.
2. Abd El Haleem, S. M.; Abd El Wanees, S.; Bahgat, A., Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel. V. Role of chloride and sulphate ions in the corrosion of reinforcing steel in saturated Ca(OH)(2) solutions. *Corrosion Science* **2013**, 75, 1-15.
3. Giriciene, O.; Samuleviciene, M.; Burokas, V.; Ramanauskas, R., Corrosion behaviour of phosphated reinforcing steel in alkaline media contaminated with chloride ions. *Chemija* **2008**, 19 (1), 14-19.
4. Abd El Haleem, S. M.; Abd El Aal, E. E.; Abd El Wanees, S.; Diab, A., Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel: I. The early stage of passive film formation in Ca(OH)(2) solutions. *Corrosion Science* **2010**, 52 (12), 3875-3882.
5. El Haleem, S. M. A.; El Wanees, S. A.; El Aal, E. E. A.; Diab, A., Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel II. Role of some anions in the initiation and inhibition of pitting corrosion of steel in Ca(OH)(2) solutions. *Corrosion Science* **2010**, 52 (2), 292-302.
6. Page, C. L.; Treadaway, K. W. J., aspects of the electrochemistry of steel in concrete. *Nature* **1982**, 297 (5862), 109-115.
7. Wasim, M.; Hussain, R. R., Passive film formation and corrosion initiation in lightweight concrete structures as compared to self compacting and ordinary concrete structures at elevated temperature in chloride rich marine environment. *Construction and Building Materials* **2015**, 78, 144-152.
8. Kader, J.; Din, A., film thickening on nickel in aqueous-solution in relation to anion type and concentration. *British Corrosion Journal* **1979**, 14 (1), 40-45.
9. Sagoe-Crentsil, K. K.; Glasser, F. O., Steel in concrete. Part II: Electron microscopy analysis. *Magazine of Concrete Research* 41, 1989; Vol. 213-220.

Conclusion générale

La corrosion des armatures métalliques est un phénomène récurrent dans les ouvrages en béton. Elle se produit suite à la pénétration des chlorures ou à la carbonatation qui induit une diminution du pH de la solution interstitielle de béton, puis à la dégradation du film passif protecteur formée initialement dans de telles conditions de basicité. De ce fait, plusieurs études ont été menées afin de comprendre les mécanismes de passivation, de corrosion, mais également de protection contre la corrosion afin de remédier à ce problème. L'ajout d'inhibiteurs de corrosion s'est avéré être un très bon choix pour les structures en béton non immergées. Toutefois ceux-ci ont montré quelques points faibles en plus de leur toxicité. Ces différents aspects ont été le point de départ de ce projet ANR qui a pour objectif d'élaborer des adjuvants respectueux de l'environnement qui doivent se substituer à des produits soumis à l'autorisation REACH pour remplir simultanément deux fonctions : limiter la biocontamination de la surface des bétons et améliorer la résistance à la corrosion de leurs armatures. Les principes actifs des adjuvants développés sont constitués d'exo-produits bactériens et leur mise en œuvre consiste à les incorporer comme produits de masse dans la formulation des bétons. Les produits proposés doivent donc satisfaire les critères permettant d'établir des Fiches de Données Environnementales et Sanitaires (FDES).

L'objectif principal de ce travail de thèse a été d'étudier le comportement à la corrosion de l'acier doux C15 en milieu béton avec et sans ajout d'inhibiteur de corrosion (bioadjuvant) en combinant mesures électrochimiques et analyses de surface. Tout d'abord le comportement électrochimique de l'acier doux a été étudié dans une solution dite de référence, composée de NaOH 0,1 M qui a été utilisée afin de reproduire le milieu basique de la solution interstitielle de béton, tout en évitant l'influence des différents éléments entrants dans la composition de la solution interstitielle à savoir le potassium, le calcium et les sulfates. Les résultats obtenus dans cette solution ont montré qu'un état quasi-stationnaire n'est atteint qu'au bout d'une soixantaine d'heures d'immersion à E_{corr} . De plus, nous avons montré que pour ce matériau, la courbe de polarisation stationnaire doit être tracée point par point et non pas en utilisant une vitesse de balayage même aussi faible que 0,1 mV/s.

Le couplage des analyses de surfaces par XPS et les diagrammes d'impédance électrochimique tracés au potentiel de corrosion et à potentiels anodiques montrent la présence d'une couche passive sur la surface de l'acier. Cette couche est majoritairement formée de Fe^{3+} et son épaisseur est de l'ordre de quelques nanomètres. Cette épaisseur augmente en fonction du potentiel anodique appliqué. Les profils de résistivité quant à eux

nous ont permis de déduire que les propriétés protectrices de la couche d'oxydes sont principalement reliées à une couche interne proche de l'interface.

L'exploitation du domaine cathodique a montré la complexité de la réaction de réduction de l'oxygène dissous qui se déroule soit sur une surface oxydée, soit sur une surface nue, en fonction du potentiel appliqué. En effet l'exploitation des diagrammes d'impédance a permis de mettre en évidence quatre domaines distincts de potentiel. Au voisinage du potentiel de corrosion, la réaction de réduction de l'oxygène dissous est accompagnée de la réaction de réduction de la couche d'oxydes. La réaction est alors totalement limitée par le transfert de charge. Entre le point d'inflexion et le début du palier de réduction de l'oxygène dissous, la réaction se déroule sur une surface partiellement oxydée (sur ce domaine de potentiel la réaction est sous régime mixte). Sur le palier de réduction de l'oxygène dissous, la réaction se produit sur une surface totalement dépassivée et est totalement contrôlée par le transport de matière. Enfin, au-delà du palier de réduction de l'oxygène dissous, la réaction de réduction de l'eau prend place mais sa complexité liée au couplage des différentes réactions rend l'exploitation de ce domaine très difficile.

Les analyses de surfaces par réflectométrie sont venues compléter les analyses des résultats électrochimiques. Ainsi la présence de la couche d'oxydes sur la surface de l'acier au cours de la réduction de l'oxygène dissous a été prouvée par une mesure *in situ* de la réflectivité de l'échantillon en fonction du potentiel appliquée à l'électrode.

D'une manière analogue, le comportement électrochimique du système acier doux / solution interstitielle avec et sans ajout d'un bioadjuvant a été étudié. L'influence de la composition chimique de la solution interstitielle de bétons jeunes sur le caractère protecteur du film d'oxydes formé à la surface d'un acier doux C15 dans différentes solutions synthétiques a été ainsi mis en évidence en combinant mesures électrochimiques et analyses de surface par XPS. Tout d'abord, en l'absence de bioadjuvant, les résultats électrochimiques obtenus dans les trois solutions interstitielles synthétiques ont montré que le pH n'est pas le seul paramètre déterminant pour prédire le comportement électrochimique de l'acier et le classement suivant du pouvoir passivant des différentes solutions a été obtenu : CEM I < CEM II < CEM III \leq NaOH. Ce classement dépend également de la concentration en ions sulfate de l'électrolyte : plus les sulfates sont concentrés, plus j_{stat} est élevée et moins la solution est passivante. L'épaisseur de la couche d'oxydes estimée à partir des résultats XPS

est similaire quel que soit l'électrolyte et est comprise entre 2 et 3 nm. En revanche, la composition de cette couche diffère selon le milieu. Ainsi, en solution CEM I et CEM II, le fer est exclusivement sous la forme de Fe^{3+} , tandis qu'en solution CEM III, la couche superficielle est constituée d'oxydes de Fe^{3+} et de Fe^{2+} .

L'ajout de 10% en volume de BA du bioadjuvant dans la solution CEM I induit une diminution marquée de la valeur du courant passif d'environ 1 ordre de grandeur. La présence d'azote adsorbée à la surface confirme l'adsorption du BA. De plus, quelle que soit la solution étudiée, l'épaisseur de la couche d'oxydes formée sous la couche organique a une épaisseur plus faible en présence de BA. La couche organique adsorbée joue ainsi un rôle barrière vis-à-vis de la diffusion de l'oxygène. Néanmoins cette adsorption améliore considérablement le pouvoir passivant de la couche d'oxydes.

Dans la dernière partie de ce manuscrit, l'influence de la concentration en chlorures ainsi que celle du pH sur la corrosion de l'acier C15 en absence de bioadjuvant, puis après ajout de 10% en volume de BA ont été étudiées. En absence de BA dans le milieu, une couche d'oxydes de quelques nanomètres s'est formée spontanément à la surface de l'acier. Cette dernière se dissout rapidement laissant place à une corrosion par piqures de plus en plus sévère en fonction de la concentration en chlorures. En présence de BA, l'effet inhibiteur de corrosion est significatif. Les résultats XPS ont mis en évidence une épaisseur de couche d'oxydes inférieure à celle trouvée sans BA, en accord avec les résultats obtenus lors du chapitre IV. Cette couche est formée exclusivement de Fe^{3+} . La présence du pic de l'azote confirme bien l'adsorption d'une couche organique à la surface. L'épaisseur et la composition de la couche organique, quant à elle, semble différente en présence de chlorures.

Les travaux menés à bien au cours de cette thèse ont abouti à de nombreux résultats prometteurs, ouvrant ainsi la voie à plusieurs perspectives pour mieux évaluer le mécanisme d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques par l'utilisation de molécules d'origine biologique. En particulier, la compréhension du mode d'action du BA et la résistance à la corrosion en milieu chlorure nécessite des études supplémentaires qu'il n'a pas été possible de réaliser dans ce travail.

Liste des figures

Figure I.1 : Photo d'une structure en béton au port de Troia (Portugal)	2
Figure I.2 : Procédé de fabrication du ciment.	6
Figure I.3 : Procédé de fabrication du béton.	6
Figure I.4 : Mur en béton faïencé sous l'effet d'une réaction alcali-granulat.	9
Figure I.5 : Diagramme de Pourbaix simplifié du système fer/eau, à 25°C et 1atm (pour $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-6} \text{ mol/L}$).	11
Figure I.6 : Film passif à la surface de l'acier doux.	12
Figure I.7 : Mécanisme de corrosion de l'acier dans le béton.	15
Figure I.8 : Diagramme de Tutti présentant les étapes de dégradation d'une armature de béton armé, (t_d date de dépassivation, t_f date d'apparition de la première fissure).	16
Figure I.9 : Formation des produits de corrosion du fer dans un béton sain ou pollué.	18
Figure I.10 : Propriétés des inhibiteurs.	30
Figure II.1 : Observations par microscope électronique à balayage de la surface d'acier au carbone C15 révélant les deux phases en présence.	56
Figure II.2 : Electrode à disque tournant (EDT) pour les mesures électrochimiques.	57
Figure II.3 : Electrode à pastille amovible pour les analyses de surface.	57
Figure II.4 : Concentrations des ions majoritaires dosés dans les trois filtrats de ciment avec un rapport E/C = 0,45; filtration environ 1 min 30 s après gâchage.	60
Figure II.5 : Photomicrographie par microscopie électronique (A : à balayage, B : à transmission) d'une Pseudomonas fluorescens.	62
Figure II.6 : Cellule électrochimique à trois électrodes.	64
Figure II.7 : Cellule électrochimique et électrode de travail utilisées pour les mesures de couplage électrochimie/réflexométrie.	65
Figure II.8 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire à E_{corr} avec $I_0=0$.	68
Figure II.9 : Diagramme de Nyquist.	69
Figure II.10 : Exemple de diagrammes de Bode.	70

Figure II.11 : Montage expérimental pour les mesures électrochimiques. **75**

Figure II.12 : Effet photoélectrique, principe de relaxation. **76**

Figure II.13 : Calcul de la réflectivité en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxydes (Eq.II.26) pour les systèmes acier / oxyde de fer / air (courbe noire) et acier / oxyde de fer / eau (courbe rouge) avec $\lambda = 490 \text{ nm}$, $n_s^{\text{fer}} = 2,72$, $K_s^{\text{fer}} = 2,86$, $n_{\text{oxyde de fer}} = 2,92$, $n_{\text{air}} = 1$, $n_{\text{eau}} = 1,33$. **81**

Figure II.14 : Représentation schématique du montage expérimental permettant de coupler les mesures de réflectivité de la lumière et les mesures électrochimiques. **82**

Figure II.15 : Spectres XPS (a) généraux et (b) du niveau de cœur Fe 2p de l'acier C15 après 60 h d'immersion à E_{corr} en solution synthétique CEM III pour différents modes de rinçage. **85**

Figure II.16 : Spectres XPS du niveau de cœur Fe 2p de l'acier C15 après 60 h d'immersion à E_{corr} en solution synthétique CEM III pour différents modes de rinçage (a) CEM III, (b) NaOH et (d) eau. Trait noir : spectres expérimentaux; trait rouge : décomposition. **86**

Figure III.1 : Evolution du potentiel de corrosion E_{corr} de l'acier C15 en fonction du temps d'immersion en solution NaOH 0,1 M. **91**

Figure III.2 : Courbes de polarisation anodiques de l'acier C15 en solution NaOH 0,1 M, tracées après 18 h d'immersion au potentiel de corrosion (E_{corr}) à deux vitesses de rotation de l'EDT. Vitesse de balayage $\nu = 0,5 \text{ mV/s}$. **92**

Figure III.3 : Courbes de polarisation cathodiques de l'acier C15 en solution NaOH 0,1 M, tracées après 18 h d'immersion au potentiel de corrosion (E_{corr}) à deux vitesses de rotation de l'EDT. Vitesse de balayage $\nu = 0,5 \text{ mV/s}$. **93**

Figure III.4 : Courbes de polarisation anodique de l'acier C15 en solution NaOH 0,1 M, tracées après 18 h d'immersion au potentiel de corrosion (E_{corr}) avec deux vitesses de balayage. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min. **95**

Figure III.5 : Evolution du potentiel de corrosion E_{corr} de l'acier C15 en fonction du temps d'immersion en solution NaOH 0,1 M. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min. **96**

Figure III.6 : Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist de l'acier C15 en solution NaOH 0,1 M, tracés à E_{corr} à différents temps d'immersion. Nombre de points par décade : 7. Vitesse de rotation de l'électrode : 0 tr/min. **97**

Figure III.7 : Partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence de l'acier C15 en solution NaOH 0,1 M, tracés à E_{corr} à différents temps d'immersion. Nombre de points par décade : 7. **98**

Figure III.8 : Circuit électrique équivalent de l'impédance interfaciale au potentiel de corrosion, où i_{dc} représente le courant de charge / décharge de la double couche, i_F^a le courant faradique anodique et i_F^c le courant faradique cathodique (la résistance d'électrolyte est omise ici). **99**

Figure III.9 : Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser les spectres d'impédance obtenus à E_{corr} avec le système acier doux C15 / solution NaOH 0,1 M à différents temps d'immersion. **100**

Figure III.10 : Courbes de polarisation anodiques de l'acier C15 en solution NaOH 0,1 M, après 18 ou 60 h d'immersion au potentiel de corrosion. Vitesse de balayage : $v = 0,5$ mV/s. Vitesse de rotation de l'électrode : 0 tr/min. **102**

Figure III.11 : Courbes de polarisation anodiques stationnaires de l'acier C15 en solution NaOH 0,1 M après 60 h d'immersion au potentiel de corrosion. Courbes tracées point par point. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min. **103**

Figure III.12 : Spectres XPS (a) général et (b) du niveau de cœur Fe 2p de l'acier C15 après 60 h d'immersion à E_{corr} en solution NaOH 0,1 M. (—) Spectres expérimentaux et (— — —) décomposition. **105**

Figure III.13 : Spectres XPS du niveau de cœur O 1s de l'acier C15 après 60 h d'immersion à E_{corr} en solution NaOH 0,1 M. (—) Spectres expérimentaux et (— — —) décomposition. **106**

Figure III.14 : Diagrammes d'impédance de l'acier C15 en solution NaOH 0,1 M, tracés à E_{corr} après 60 h d'immersion et à différents potentiels anodiques. (a) Diagrammes de Nyquist, (b) représentation de Bode de la phase et (c) partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence. Nombre de points par décade: 7. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min. **107**

Figure III.15 : Circuits électriques équivalents afin de modéliser le système acier doux / solution de référence NaOH 0,1 M avec R_e la résistance d'électrolyte, R_t^c la résistance de transfert de charge cathodique et PLM l'impédance anodique donnée par le modèle loi puissance (impédance de la couche d'oxydes). (a) circuit à E_{corr} et (b) circuit simplifié pour les potentiels anodiques (réaction cathodique négligeable). **110**

Figure III.16 : Courbes théoriques (traits pleins) de la partie imaginaire de l'impédance et de la phase non corrigée en fonction de la fréquence, obtenues par ajustement du modèle de la Figure III.15 (b) au diagramme d'impédance expérimental (*, O) du système acier doux C15 / solution NaOH 0,1 M obtenus à $E = -0,3$ V/ESS. **111**

Figure III.17 : Profils de résistivité au sein de la couche d'oxydes formée sur l'acier doux C15 immergée en solution NaOH 0,1 M, calculés à différents potentiels à partir de l'eq.III.5. **114**

Figure III.18 : Courbes de polarisation cathodiques de l'acier C15 en solution NaOH 0,1 M. courbes tracées point par point ou avec une vitesse de balayage $v = 0,5$ mV/s. Vitesse de rotation de l'EDT : 150 tr/min. **115**

Figure III.19: Suivi de réflectivité de l'acier doux C15 immergé en solution NaOH 0,1 M, par application de deux sauts de potentiels entre E_{corr} et $E = -1,6$ V/ESS puis à $E = -0,87$ V/ESS.

118

Figure III.20: Images correspondantes à quatre zones étudiées de la surface de l'acier doux C15 en immersion dans la solution NaOH 0,1 M: (a) et (d) $30\mu\text{m}^2$, (b) $20\mu\text{m}^2$ et (c) $10\mu\text{m}^2$.

120

Figure III.21 : Suivi de la réflectivité de la surface d'une électrode d'acier doux C15 immergée en solution NaOH 0,1 M, par application d'une rampe de potentiel avec une vitesse de balayage $v = 1$ mV/s. P120

Figure III.22 : Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxydes en fonction du potentiel appliqué à l'électrode d'acier doux C15 en solution NaOH 0,1 M.

121

Figure III.23 : Diagrammes d'impédance de l'acier C15 en représentation de Nyquist, tracés au voisinage de E_{corr} et à différents potentiels cathodiques en solution NaOH 0,1 M. Nombre de points par décade: 12. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min.

123

Figure III.24 : Circuit électrique équivalent modélisant le système acier doux / NaOH 0,1 M en conditions non stationnaire et statique, entre E_{corr} et $-0,90$ V/ESS, avec R_e la résistance d'électrolyte, $R_t^{O_2}$ la résistance de transfert de charge cathodique, et PLM l'impédance anodique donnée par le modèle loi puissance.

124

Figure III.25 : Circuits électriques équivalents permettant de modéliser le système acier doux / solution de référence NaOH 0,1 M avec R_e la résistance d'électrolyte, $R_t^{O_2}$ la résistance de transfert de charge cathodique, l'impédance de diffusion convection $Z_D^{O_2}$; l'impédance anodique est donnée par le CPE.

126

Figure III.26 : Diagrammes d'impédance de l'acier C15, tracés au voisinage de E_{corr} et à différents potentiels cathodiques, en solution NaOH 0,1 M. (a), (b), (c) et (d) représentation de Nyquist, (e) partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence, (f) représentation de Bode de la phase corrigée. 7 points par décade; $\Omega = 150$ tr/min.

133

Figure III.27 : Circuits électriques équivalents utilisés pour modéliser le système acier doux / solution de référence NaOH 0,1 M avec R_e la résistance d'électrolyte, $R_t^{O_2}$ la résistance de transfert de charge cathodique, $Z_D^{O_2}$ l'impédance de diffusion convection, W_{O_2} l'impédance de Warburg, et PLM l'impédance anodique donnée par le modèle loi puissance.

134

Figure III.28 : Courbes théoriques (trait plein) obtenue par ajustement du modèle de la Figure III.14 (b) au diagramme d'impédance expérimental (symboles) du système acier doux C15 / solution NaOH 0,1 M, obtenues à $E = -0,6$ V/ESS.

135

Figure III.29 : Courbes théoriques (trait plein) obtenues par ajustement du modèle de la figure III.14 (b) au diagramme d'impédance expérimental (symboles) du système acier doux C15/ solution NaOH 0,1 M, obtenues à $E = -0,85$ V/ESS.

136

Figure IV.1 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier doux C15 en fonction du temps d'immersion dans les différentes solutions synthétiques représentatives de la solution interstitielle de béton à base de ciment CEM I, II et III. **149**

Figure IV.2 : Courbes de polarisation anodiques stationnaires de l'acier C15 tracées après 60 h d'immersion à E_{corr} dans les différentes solutions interstitielles synthétiques et dans la solution NaOH 0,1 M. Courbes tracées point par point. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min. Le pH est ajusté à 13 avant chaque expérience. **151**

Figure IV.3 : Courbes de polarisation anodiques stationnaires tracées après 60 h d'immersion à E_{corr} dans les différentes solutions contenant différentes concentrations en sulfates. Courbes tracées point par point. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min. Le pH est ajusté à 13 avant chaque expérience. **153**

Figure IV.4 : Diagrammes d'impédances à E_{corr} en représentation de Nyquist de l'acier C15 après 60h d'immersion à E_{corr} dans les différentes solutions contenant différentes concentrations en sulfates. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min Le pH est ajusté à 13 avant chaque expérience. **154**

Figure IV.5 : Spectres XPS généraux de l'acier doux C15 après 60 h d'immersion à E_{corr} dans les différentes solutions interstitielles synthétiques. **155**

Figure IV.6 : Spectres XPS du niveau de cœur Fe 2p_{3/2} de la couche d'oxydes formée sur l'acier C15 après 60 h d'immersion à E_{corr} dans les solutions interstitielles synthétiques (a) CEM I, (b) CEM II et (c) CEM III. Trait noir : spectres expérimentaux; trait rouge : décomposition. **158**

Figure IV.7: modèle de couche d'oxydes formée sur la surface, élaboré pour l'analyse des résultats XPS de l'acier C15 après 60 h d'immersion. **160**

Figure IV.8 : Diagrammes d'impédance de l'acier C15 à E_{corr} en solution NaOH 0,1 M et dans les différentes solutions interstitielles synthétiques, tracés après 60 h d'immersion (a) Diagrammes de Nyquist, (b) partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence et (c) représentation de Bode de la phase corrigée. Nombre de points par décade: 7. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min. **161**

Figure IV.9 : Circuit électrique équivalent modélisant le système acier doux / solution de référence NaOH 0,1 M ou solutions interstitielles synthétiques avec R_e la résistance d'électrolyte, R_i^c la résistance de transfert de charge cathodique et PLM l'impédance anodique donnée par le modèle loi puissance (impédance de la couche d'oxydes). **162**

Figure IV.10 : Courbes ajustées à partir du modèle proposé pour décrire le système au potentiel de corrosion (traits pleins) de la partie imaginaire de l'impédance et de la phase non corrigée en fonction de la fréquence, obtenues par ajustement du modèle de la figure IV.9 au diagramme d'impédance expérimental (symboles) du système acier doux C15 / solution CEM III obtenu à E_{corr} . **163**

Figure IV.11 : Profils de résistivité au sein de la couche d'oxydes formée sur l'acier doux C15 immergé dans les différentes solutions interstitielles CEM I, II et III, calculés au potentiel de corrosion. **164**

Figure IV.12 : Spectres XPS du niveau de cœur Fe 2p_{3/2} de l'acier doux C15 après 60 h d'immersion à E_{corr} dans les différentes solutions interstitielles synthétiques ainsi qu'en solution de référence NaOH 0,1 M en présence de 10% volumique de BA. **166**

Figure IV.13 : Spectres XPS généraux de l'acier doux C15 après 60 h d'immersion à E_{corr} dans les différentes solutions interstitielles synthétiques ainsi qu'en solution de référence NaOH 0,1 M en présence de BA. **167**

Figure IV.14 : Spectres XPS du niveau de cœur N 1s de l'acier C 15 après 60 d'immersion à E_{corr} dans les différentes solutions interstitielles synthétiques ainsi qu'en solution de référence NaOH 0,1 M avec ajout de 10% de BA. **168**

Figure IV.15 : Photos d'un bêcher contenant la solution CEM I + 10% de BA. **169**

Figure IV.16 : Spectres XPS du niveau de cœur S 2p de l'acier C 15 après 60 d'immersion à E_{corr} dans la solution interstitielle synthétique CEM I avec et sans ajout 10% de BA. **169**

Figure IV.17 : Schéma présentant le mécanisme proposé pour l'adsorption du BA. **171**

Figure IV.18 : Spectre XPS du niveau de cœur C 1s de l'acier C 15 après 60 d'immersion à E_{corr} dans la solution de référence NaOH 0,1 M avec ajout de 10% de BA. **172**

Figure IV.19: Schéma du modèle de couche d'oxydes et couche de BA adsorbée à la surface, élaboré pour l'analyse des résultats XPS de l'acier C15 immergé dans les différentes solutions synthétiques avec ajout de 10 % de BA. **174**

Figure IV.20 : Courbes de polarisation anodiques stationnaires de l'acier C15 tracées après 60 h d'immersion à E_{corr} dans la solution interstitielle synthétique CEM I avec et sans BA. Courbes tracées point par point. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min. Le pH est ajusté à 13. **178**

Figure IV.21 : Courbes de polarisation anodiques stationnaires de l'acier C15 tracées après 60 h d'immersion à E_{corr} dans la solution interstitielle synthétique CEM II avec et sans BA. Courbes tracées point par point. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min. Le pH est ajusté à 13. **178**

Figure IV.22 : Courbes de polarisation anodiques stationnaires de l'acier C15 tracées après 60 h d'immersion à E_{corr} dans la solution interstitielle synthétique CEM III avec et sans BA. Courbes tracées point par point. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min. Le pH est ajusté à 13. **179**

Figure IV.23 : Diagrammes d'impédance de l'acier C15 en solution interstitielle synthétique CEM I avec et sans BA, tracés à E_{corr} après 60 h d'immersion en représentation de Nyquist. Nombre de points par décade: 7. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min. **181**

Figure IV.24 : Diagrammes d'impédance de l'acier C15 en solution interstitielle synthétique CEM II avec et sans BA, tracés à E_{corr} après 60 h d'immersion en représentation de Nyquist. Nombre de points par décade: 7. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min. **181**

Figure IV.25 : Diagrammes d'impédance de l'acier C15 en solution interstitielle synthétique CEM III avec et sans BA, tracés à E_{corr} après 60 h d'immersion en représentation de Nyquist. Nombre de points par décade: 7. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min. **182**

Figure IV.26 : Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist de l'acier C15 tracés à E_{corr} après 60 h d'immersion dans la solution de référence NaOH 0,1 M. Nombre de points par décade: 7. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min. **183**

Figure V.1 : Courbes de polarisation anodiques de l'acier C15 après 60 h d'immersion au potentiel de corrosion (E_{corr}) en solution S1 et S2 contenant différentes concentrations en chlorures, ainsi qu'en solution NaOH 0,1 M. Vitesse de balayage $v = 0,5$ mV/s. pH ajusté à 13. **192**

Figure V.2 : Diagrammes d'impédance de l'acier C15 tracés à E_{corr} après 60 h d'immersion en solution S1 et S2 ainsi qu'en solution NaOH 0,1 M, (a) Diagrammes de Nyquist, (b) représentation de Bode de la phase et (c) partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence. Nombre de points par décade : 7. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min. **194**

Figure V.3 : Courbes de polarisation anodiques de l'acier C15 en solution S3 et S4, après 60 h d'immersion au potentiel de corrosion (E_{corr}). Vitesse de balayage $v = 0,5$ mV/s. **195**

Figure V.4 : Photos d'une électrode après le tracé d'une courbe de polarisation anodique dans la solution S4. **196**

Figure V.5 : Diagrammes d'impédance de l'acier C15 en représentation de Nyquist à E_{corr} après 60 h d'immersion en solution S3 et S4. Nombre de points par décade : 7. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min. **196**

Figure V.6 : Courbes de polarisation anodiques et diagrammes d'impédance de l'acier C15 en solution S3, S4, après 60 h d'immersion au potentiel de corrosion (E_{corr}). Vitesse de balayage $v = 0,5$ mV/s. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min. **198**

Figure V.7 : Courbes de polarisation anodiques de l'acier C15 en solution S1 avec et sans ajout de BA, après 60 h d'immersion au potentiel de corrosion (E_{corr}). Vitesse de balayage $v = 0,5$ mV/s. **199**

Figure V.8 : Diagrammes d'impédance de l'acier C15 en représentation de Nyquist à E_{corr} après 60 h d'immersion en solution S1 avec et sans ajout de BA. Nombre de points par décade : 7. Vitesse de rotation de l'EDT : 0 tr/min. **200**

Figure V.9 : Courbes de polarisation anodiques de l'acier C15 après 60 h d'immersion au potentiel de corrosion (E_{corr}) en solution S2 avec et sans ajout de BA. Vitesse de balayage $v = 0,5$ mV/s. **201**

Figure V.10 : Spectres XPS généraux de l'acier doux C15 après 60 h d'immersion à E_{corr} dans la solution S1 (a) sans BA, (b) avec ajout de 10 % volumique de BA.

202

Figure V.11 : Spectres XPS du niveau de cœur Fe 2p_{3/2} de l'acier C15 après 60 h d'immersion à E_{corr} dans la solution S1 (a) sans BA, (b) avec ajout de 10% volumique de BA. Trait noir : spectres expérimentaux ; trait rouge : décomposition.

204

Figure V.12 : spectres XPS du niveau de cœur N 1s de l'acier C 15 après 60 d'immersion à E_{corr} dans la solution S1 avec ajout de 10% de BA.

205

Figure V.13 : Spectres XPS du niveau de cœur Cl 2p de l'acier C 15 après 60 d'immersion à E_{corr} dans la solution S1 avec et sans ajout 10% de BA.

206

Figure V.14 : Spectre XPS du niveau de cœur C 1s de l'acier C 15 après 60 d'immersion à E_{corr} dans la solution S1 avec ajout de 10% de BA.

207

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Différents inhibiteurs utilisés dans le béton armé en présence de chlorures et/ou de sulfates. **35**

Tableau I.2 : Différents inhibiteurs verts utilisés pour l'acier doux. **36**

Tableau II.1 : Composition (% atomiques) de l'acier doux C15. **55**

Tableau II.2: pH et concentrations des ions majoritaires dosés dans les filtrats de ciment CEM I avec différents rapports E/C; filtration environ 1,5 min après gâchage. **59**

Tableau II.3: pH et concentrations des ions majoritaires dosés dans les filtrats de ciment CEM II avec différents rapports E/C; filtration environ 1,5 min après gâchage. **59**

Tableau II.4: pH et concentrations des ions majoritaires dosés dans les filtrats de ciment CEM III avec différents rapports E/C; filtration environ 1,5 min après gâchage. **59**

Tableau II.5 : Epaisseur et composition de la couche d'oxyde formée à la surface de l'acier C15 après 60 h d'immersion à E_{corr} en solution synthétique CEM III pour différents modes de rinçage. **86**

Tableau III.1 : Valeurs des paramètres modélisant le système acier doux C15 / solution NaOH 0,1 M à E_{corr} à différents temps d'immersion (mesures d'impédance présentées sur la figure III.6). **101**

Tableau III.2 : Valeurs des paramètres du modèle présenté figure III.15 (b), de la capacité de la couche d'oxydes et de son épaisseur en fonction du potentiel anodique appliqué. **112**

Tableau III.3 : Valeurs des paramètres du modèle présenté figure III.24 et de la capacité de couche d'oxyde en fonction du potentiel cathodique appliqué à l'électrode d'acier doux C15 en solution NaOH 0,1 M. conditions non stationnaire et statique ; $E_{\text{corr}} > E > -0,90 \text{ V}$ **125**

Tableau III.4 : Valeurs des paramètres du modèle présenté Figure III.24 et de la capacité de couche d'oxydes en fonction du potentiel appliqué à l'électrode d'acier doux C15 en solution NaOH 0,1 M. **128**

Tableau III.5 : Valeurs des paramètres du modèle présenté Figure III.24 et de la capacité de double couche en fonction du potentiel appliqué à l'électrode d'acier doux C15 en solution NaOH 0,1 M. **129**

Tableau III.6 : Valeurs des paramètres du modèle présenté figure III.70 (b) et de la capacité de la couche d'oxydes en fonction du potentiel appliqué à l'électrode d'acier doux C15 en solution NaOH 0,1 M. **135**

Tableau III.7 : Valeurs des paramètres du modèle présentés figure III.20 (b) et de la capacité de la couche d'oxydes en fonction du potentiel appliqué à l'électrode d'acier doux C15 en solution NaOH 0,1 M. **136**

Tableau III.8 : Valeurs des paramètres du modèle présenté Figure III.27(b) et de la capacité de double couche en fonction du potentiel appliqué à l'électrode d'acier doux C15 en solution NaOH 0,1 M. **139**

Tableau III.9 : Valeurs des paramètres du modèle présenté Figure III.20 (d) et de la capacité de double couche en fonction du potentiel appliqué à l'électrode d'acier doux C15 en solution NaOH 0,1 M. **140**

Tableau IV.1: Potentiel de corrosion E_{corr} après 60 h d'immersion et densité de courant passif stationnaire j_{stat} dans NaOH 0,1 M et dans les différentes solutions interstitielles synthétiques. **152**

Tableau IV.2: Potentiel de corrosion E_{corr} après 60 h d'immersion et densité de courant passif stationnaire j_{stat} dans les différentes solutions contenant différentes concentrations en sulfates. Le pH est ajusté à 13 avant chaque expérience. **153**

Tableau IV.3 : Épaisseur et composition de la couche d'oxydes formée sur la surface d'acier C15, après 60 heures d'immersion à E_{corr} dans NaOH 0,1 M et dans les différentes solutions interstitielles synthétiques. **158**

Tableau IV.4 : Valeurs des paramètres du modèle présenté figure IV.9, de la capacité de la couche d'oxydes et de son épaisseur en fonction de la solution utilisée. **163**

Tableau IV.5 : Rapports atomiques calculés à partir des spectres des niveaux de cœur N 1s et Fe 2p_{3/2} de l'acier C15 après 60 h d'immersion à E_{corr} dans les différentes solutions interstitielles synthétiques ainsi qu'en solution de référence NaOH 0,1 M avec 10% de BA. **168**

Tableau IV.6 : Le rapport atomique calculé à partir des spectres des niveaux de cœur N 1s et C 1s de l'acier C15 après 60 h d'immersion à E_{corr} dans les différentes solutions interstitielles synthétiques ainsi qu'en solution de référence NaOH 0,1 M avec 10% de BA. **173**

Tableau IV.7 : Épaisseur de la couche d'oxydes formée sur la surface d'acier C15, après 60 heures d'immersion à E_{corr} dans les différentes solutions interstitielles synthétiques ainsi qu'en solution NaOH 0,1 M, avec et sans ajout de 10% volumique de BA. **174**

Tableau IV.8 : Les facteurs de transmission de l'analyseur Escalab 250 thermo électron fourni par Thermo Electron Corporation. **175**

Tableau IV.9 : Libre parcours moyen inélastique λ en nm fourni par QUASES-IMFP-TPP2M. **176**

Tableau IV.10 : la section efficace de photo-ionisation σ_X . **176**

Tableau VI.11 : Épaisseur de la couche organique de BA formée sur la surface d'acier C15, après 60 heures d'immersion à E_{corr} dans les différentes solutions interstitielles synthétiques ainsi qu'en NaOH 0,1 M. **176**

Tableau IV.12 : Potentiel de corrosion après 60 h d'immersion de l'acier doux dans les différentes solutions synthétiques représentatives de la solution interstitielle de béton avec et sans ajout de 10 % en volume de BA. **177**

Tableau IV.13 : Valeurs du courant du palier passif de l'acier doux dans les différentes solutions synthétiques représentatives de la solution interstitielle de béton avec et sans ajout de bioadjuvant (volume ajoutée de BA : 10%). **180**

Tableau V.1 : composition des différentes solutions contenant les chlorures. **191**

Tableau V.2 : Épaisseur de la couche d'oxydes formée sur la surface d'acier C15, après 60 heures d'immersion à E_{corr} dans la solution S1, avec et sans ajout de 10% volumique de BA. **204**

Tableau V.3 : Rapports atomiques calculés à partir des spectres des niveaux de cœur N 1s et Fe 2p_{3/2} de l'acier C15 après 60 h d'immersion à E_{corr} dans la solution S1 ainsi qu'en solution de référence NaOH 0,1 M avec 10% de BA. **205**

Tableau V.4 : Le rapport atomique calculé à partir des spectres des niveaux de cœur N 1s et C 1s de l'acier C15 après 60 h d'immersion à E_{corr} dans la solution S1 ainsi qu'en solution de référence NaOH 0,1 M avec 10% de BA. **207**

FICHE PRODUIT

Fabriqué à HEMING

Mise à jour du 05/03/2010

Ciment Portland

NF EN 197-1/A1	CEM I 52,5 N	01/06/2001
	N° de certificat : 0333-CPD-2902	
CE+NF	CEM I 52,5 N CE CP2 NF	03/04/2000
NF P15-318	Ciments à teneur en sulfures limitée pour béton précontraint	CP2
CE+BENOR	CEM I 52,5 N CE BENOR	25/06/2009
	N° de certificat : 10/92/340/1	
CE/CE+Û	CEM I 52,5 N	01/06/2001

Disponibilités : Vrac

COMPOSITION DÉCLARÉE (en %)

Constituant		Régulateur de prise	
Clinker (K).....	95	Gypse	—
Laitier de haut-fourneau (S)	—	Anhydrite	4,8
Filler pouzzolanique (Z).....	—	Autre sulfate de calcium	—
Sulfate de calcium (Cs).....	—		
Pouzzolanes naturelles (P).....	—		
Cendres volantes siliceuses (V).....	—	Agent de mouture CXN2	0,056
Cendres volantes calciques (W).....	—	Sulfate ferreux	0,35
Calcaires (L ou LL)	—		
Constituants secondaires	5		

RESISTANCES A LA COMPRESSION (en MPa)

1 jour	25	2 jours	38	7 jours	47	28 jours	59
--------------	----	---------------	----	---------------	----	----------------	----

CARACTÉRISATION PHYSIQUE

Sur poudre		Sur pâte pure		Sur mortier	
Masse volumique (en g/cm ³)	3,14	Besoin en eau (en %)	31,9	Chal. hydr. 41h (en J/g)	—
Surface massique (en cm ² /g)	4250	Stabilité (en mm)	0,8		
Indice de clarté	63,5	Début de prise (en min)	160		

CARACTÉRISATION CHIMIQUE

PAF	INS	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	S ⁻	Cl ⁻	CO ₂	CaO _{libre}	Na ₂ O éq actif
0,7	0,3	19,8	4,5	3,2	61,3	4,6	3,7	1,07	0,27	0,00	0,05	0,2	1,3	0,97

Composition potentielle du clinker : C3A 7,6 C3S 58,2 C4AF 9,9



La reproduction partielle ou intégrale de ce document est interdite sans accord préalable de notre part. Les résultats faisant l'objet du présent document sont basés sur des valeurs moyennes et sont donnés à titre purement indicatif. Etant susceptibles de varier dans les limites autorisées par les normes correspondantes, ils ne sauraient engager la responsabilité de Holcim France ou Holcim Belgique.

FICHE TECHNIQUE

Fabriqué à HEMING

Mise à jour du 04/03/2013

Ciment Portland au laitier

NF EN 197-1/A1	CEM II/B-S 42,5 N	01/06/2001
	N° de certificat : 0333-CPD-2904	
CE+NF	CEM II/B-S 42,5 N CE CP1 NF	24/07/1998
NF P15-318	Ciments à teneur en sulfures limitée pour béton précontraint	CP1
CE+BENOR	CEM II/B-S 42,5 N CE BENOR	25/06/2009
	N° de certificat : 13/92/341	

Disponibilités : Vrac

COMPOSITION DÉCLARÉE (en %)

Constituant		Régulateur de prise	
Clinker (K)	67	Gypse	—
Laitier de haut-fourneau (S)	31	Anhydrite	4,1
Schiste calciné (T)	—	Autre sulfate de calcium	—
Sulfate de calcium (Cs)	—		
Pouzzolanes naturelles (P)	—		
Cendres volantes siliceuses (V)	—	Agent de mouture	CXN2 0,070
Cendres volantes calciques (W)	—	Sulfate ferreux	— 0,30
Calcaires (L ou LL)	—		
Constituants secondaires	2		

RESISTANCES A LA COMPRESSION (en MPa)

1 jour	14	2 jours	23	7 jours	36	28 jours	56
------------------	----	-------------------	----	-------------------	----	--------------------	----

CARACTÉRISATION PHYSIQUE

Sur poudre	Sur pâte pure	Sur mortier
Masse volumique (en g/cm ³)	Besoin en eau (en %)	Chal. hydr. 41h (en J/g)
Surface massique (en cm ² /g)	Stabilité (en mm)	
Indice de clarté	Début de prise (en min)	
3,1	31	—
3800	1,3	
65,8	240	

CARACTÉRISATION CHIMIQUE (en %)

PAF	INS	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	S ⁻	Cl ⁻	CO ₂	CaO _{libre}	Na ₂ O éq actif
0,6	0,4	24,1	6,2	2,4	54,6	5,5	3,0	0,88	0,31	0,27	0,04	0,4	1,4	0,76

Composition potentielle du clinker : C3A 7 C3S 57 C4AF 10



La reproduction partielle ou intégrale de ce document est interdite sans accord préalable de notre part.
Les résultats faisant l'objet du présent document sont basés sur des valeurs moyennes et sont donnés à titre purement indicatif. Etant susceptibles de varier dans les limites autorisées par les normes correspondantes, ils ne sauraient engager la responsabilité de Holcim France ou Holcim Belgique.

FICHE PRODUIT

Fabriqué à HEMING

Mise à jour du 05/03/2010

Ciment de haut-fourneau

NF EN 197-1	CEM III/A 42,5 N-LH	28/11/2007
	N° de certificat : 0333-CPD-2909	
CE+NF	CEM III/A 42,5 N-LH CE PM-ES-CP1 NF	28/11/2007
NF P15-317	Ciments pour travaux à la mer	PM
NF P15-319	Ciments pour travaux en eaux à haute teneur en sulfates	ES
NF P15-318	Ciments à teneur en sulfures limitée pour béton précontraint	CP1
CE/CE+Û	Ciments à faible chaleur d'hydratation	LH

Disponibilités : Vrac

COMPOSITION DÉCLARÉE (en %)

Constituant		Régulateur de prise	
Clinker (K).....	37	Gypse	—
Laitier de haut-fourneau (S)	61	Anhydrite	4,0
Filler pouzzolanique (Z).....	—	Autre sulfate de calcium	—
Sulfate de calcium (Cs).....	—		
Pouzzolanes naturelles (P).....	—		
Cendres volantes siliceuses (V).....	—	Agent de mouture CXN2	0,047
Cendres volantes calciques (W).....	—	Sulfate ferreux	0,20
Calcaires (L ou LL).....	—		
Constituants secondaires	2		

RESISTANCES A LA COMPRESSION (en MPa)

1 jour	6	2 jours	15	7 jours	37	28 jours	55
--------------	---	---------------	----	---------------	----	----------------	----

CARACTÉRISATION PHYSIQUE

Sur poudre		Sur pâte pure		Sur mortier	
Masse volumique (en g/cm ³).....	3,00	Besoin en eau (en %).....	29,4	Chal. hydr. 41h (en J/g).....	242
Surface massique (en cm ² /g).....	4400	Stabilité (en mm).....	0,4		
Indice de clarté.....	72,1	Début de prise (en min).....	205		

CARACTÉRISATION CHIMIQUE

PAF	INS	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	S ⁻	Cl ⁻	CO ₂	CaO _{libre}	Na ₂ O éq actif
1,5	0,6	28,9	8,7	1,9	48,1	5,5	2,9	0,97	0,39	0,53	0,26	0,9	1,0	0,92

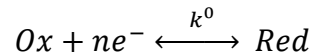
Composition potentielle du clinker : C3A 7,6 C3S 58,2 C4AF 9,9

Annexe II

Le calcul de R_{ct} et R_d pour une réaction partiellement limitée par le transport de matière est présenté dans ce qui suit

1. Expression de la concentration

Soit la réaction électrochimique simple :



Dans le cas d'une solution diluée (pour les espèces électroactives) avec un sel de fond en quantité suffisante, l'équation de diffusion convection en 1 D s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x}$$

Dans le cas d'une électrode tournante, on peut supposer que l'épaisseur de la couche de diffusion est contrôlée par la vitesse de rotation de l'électrode, et le système à résoudre se réduit à la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

avec comme conditions aux limites pour $x = 0$, $C_{el} = C(0)$ et pour $x = \delta$, $C(\delta) = C^*$ où δ est l'épaisseur de la couche de diffusion, C^* et C_{el} les concentrations respectives de l'espèce électroactive dans la solution et à la surface de l'électrode.

Si la cinétique du transfert d'électron est régie par la loi Tafel (on ne considère qu'une branche de la réaction), le courant faradique s'exprime pour une réaction cathodique :

$$I_f = -nFSk_c C(0)$$

avec

$$k_c = k^0 \exp\left(\frac{-\alpha n F}{RT} (E - E^0)\right) = k^0 \exp(-b_c V)$$

à partir de la première loi de Fick, on détermine le flux des espèces à la surface de l'électrode et donc le courant traversant l'électrode :

$$I = -nFSD \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}$$

ce qui permet d'écrire :

$$I = -nFSD \frac{C^* - C(0)}{\delta}$$

on en déduit alors l'expression de la concentration interfaciale :

$$C(0) = \frac{C^*}{\frac{k^0 \delta}{D} \exp(-b_c V) + 1}$$

2. Expression de l'impédance électrochimique

Pour un système électrochimique simple mettant en jeu la diffusion des espèces électroactives, le développement de la variation du courant faradique s'exprime selon

$$\Delta I_f = \left(\frac{\partial I_f}{\partial V} \right)_{C_i} \Delta V + \sum_i \left(\frac{\partial I_f}{\partial C_i} \right)_V \Delta C_i$$

c'est-à-dire

$$I_f = -nFSk^0 C(0) \exp(-b_c V)$$

$$\Delta I_f = nFSk^0 b_c C(0) \exp(-b_c V) \Delta V - nFSk^0 \exp(-b_c V) \Delta C(0)$$

On en déduit que :

$$R_{ct} = \frac{1}{nFSk^0 b_c C(0) \exp(-b_c V)}$$

En éliminant la concentration interfaciale, il vient :

$$R_{ct} = \frac{\frac{k^0 \delta}{D} \exp(-b_c V) + 1}{nFSk^0 b_c C^* \exp(-b_c V)}$$

$$R_{ct} = \frac{\delta}{nFSDC^\infty} \frac{1}{b_c} + \frac{1}{nFSk^0 b_c C^\infty \exp(-b_c V)}$$

$$R_{ct} = R_{ct \lim} + R_{ct \text{cinétique}} \text{ avec } R_{ct \lim} = \frac{1}{i_{\lim}} \frac{1}{b_c} \text{ et } R_{ct \text{cinétique}} = \frac{1}{nFSk^0 b_c C^\infty \exp(-b_c V)}$$

La seconde loi de Fick se résout en appliquant la transformation de Laplace :

$$j\omega \overline{\Delta C} = D \frac{\partial^2 \overline{\Delta C}}{\partial x^2}$$

qui admet une solution de la forme

$$\overline{\Delta C}(x) = A \exp\left(x \sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right) + B \exp\left(-x \sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right)$$

Pour $x = \delta$, on a $\overline{\Delta C}(\delta) = 0$. Donc :

$$B = -A \exp\left(2\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right)$$

$$\text{et } \overline{\Delta C}(x) = A \exp\left(x \sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right) - A \exp\left(2\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right) \exp\left(-x \sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right)$$

en dérivant, il vient :

$$\frac{\partial \overline{\Delta C}(x)}{\partial x} = 2A \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \exp\left(\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right) \operatorname{ch}\left((x - \delta) \sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right)$$

et d'après la première loi de Fick :

$$\frac{\partial \overline{\Delta C}(x)}{\partial x} = \frac{\overline{\Delta I_f}}{nFSD}$$

on en déduit l'expression de la constante A

$$A = \frac{\overline{\Delta I_f}}{2nFSD \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \exp\left(\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right) \operatorname{ch}\left((x - \delta) \sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right)}$$

d'où

$$\overline{\Delta C}(0) = \frac{\overline{\Delta I_f}}{2nFSD \sqrt{\frac{j\omega}{D}}} \left(\frac{\exp\left(-\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right) - \exp\left(\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right)}{\operatorname{ch}\left(-\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right)} \right)$$

soit pour une réduction

$$\overline{\Delta C}(0) = \frac{\overline{\Delta I_f}}{nFS} \left(\frac{\operatorname{th}\left(\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right)}{\sqrt{j\omega D}} \right)$$

comme on a également

$$\begin{aligned} \overline{\Delta I_f} &= \frac{1}{R_{ct}} \overline{\Delta V} - nFSk^0 \exp(-b_c V) \overline{\Delta C}(0) \\ \overline{\Delta I_f} &= \frac{1}{R_{ct}} \overline{\Delta V} - k^0 \exp(-b_c V) \left(\frac{\operatorname{th}\left(\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right)}{\sqrt{j\omega D}} \right) \overline{\Delta I_f} \\ Z = \frac{\overline{\Delta V}}{\overline{\Delta I_f}} &= R_{ct} \left(1 + k^0 \exp(-b_c V) \left(\frac{\operatorname{th}\left(\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right)}{\sqrt{j\omega D}} \right) \right) \end{aligned}$$

Cas limites en fonction de la fréquence :

$\lim_{\omega \rightarrow \infty} th\left(\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right) = 1$ donc $\lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{th\left(\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right)}{\sqrt{j\omega D}} = 0$ et on retrouve bien la résistance de transfert de charge comme limite HF de l'impédance.

En basse fréquence, un développement limité de la fonction tangente hyperbolique à l'ordre 1 est : $th\left(\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right) = \delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}}$.

Donc la résistance de polarisation R_p est donnée par :

$$R_p = R_{ct} \left(1 + \frac{\delta}{D} k^0 \exp(-b_c V) \right)$$

On en déduit que $R_d = R_{ct} \frac{\delta}{D} k^0 \exp(-b_c V)$

En remplaçant R_{ct} par son expression on obtient :

$$R_d = \frac{\frac{k^0 \delta}{D} \exp(-b_c V) + 1}{nFSk^0 b_c C^\infty \exp(-b_c V)} \frac{\delta}{D} k^0 \exp(-b_c V)$$

$$R_d = \frac{\frac{k^0 \delta}{D} \exp(-b_c V) + 1}{nFSb_c C^\infty} \frac{\delta}{D} \quad R_d = \frac{k^0 \delta^2 \exp(-b_c V)}{nFD^2 Sb_c C^\infty} + \frac{\delta}{nFDSb_c C^\infty}$$

$$R_d = R_{ct \lim} \left(1 + \frac{k^0 \delta \exp(-b_c V)}{D} \right)$$

C'est cette dernière expression qui pose problème. En effet pour des potentiels peu cathodiques (V très petit) cette expression devient :

$$R_d = R_{ct \lim} = \frac{1}{nFSb_c C^\infty} \frac{\delta}{D} = \frac{1}{b_c} \frac{1}{i_{lim}}$$

Résumé

La corrosion de l'acier dans le béton est un phénomène de dégradation majeur des structures en béton armé, qui débute par la dépassivation de l'acier due à l'abaissement du pH de la solution interstitielle et se concrétise par l'initiation de la corrosion par piqûres. Pour y remédier des inhibiteurs de corrosion peuvent être ajoutés dans la formulation du béton. Lors de ce travail, l'influence de la composition chimique de la solution interstitielle de bétons jeunes (quelques minutes après gâchage du ciment) sur la qualité du film d'oxydes formé sur la surface d'un acier doux C15 généralement employé comme armature métallique dans les bétons de constructions a été évaluée. Pour ce faire, des mesures électrochimiques (suivi du potentiel libre de corrosion E_{corr} en fonction du temps d'immersion, courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique) ont été combinées à des analyses de surface (XPS) ainsi que des analyses de réflectométrie, à différents potentiels anodiques et cathodiques. Dans un premier temps, les résultats obtenus dans les différentes solutions interstitielles synthétiques (CEM I, II et III ; $E/C = 0,45$), ont été comparés à ceux obtenus dans une solution de référence NaOH 0,1 M, à pH = 13, simulant l'environnement basique des armatures métalliques. Dans un second temps, les mesures électrochimiques ainsi que les analyses de surface par XPS ont été réalisées en présence de 10% en volume de bioadjuvant. Lors de ce travail un nouveau mélange organique produit par la bactérie *Pseudomonas* a été testé. L'effet de l'ajout de ce dernier en solution comportant des chlorures a été évalué afin d'étudier son efficacité en conditions de corrosion localisée.

Mots-clés : Acier doux, couche d'oxydes, solution interstitielle, bioadjuvant, chlorures, béton armé, corrosion.

Abstract

Reinforcing steel in concrete is usually passivated due to the formation of a protective oxide layer that remains stable in the high alkaline surrounding pore solution. However, carbonation and contamination with chlorides induce passive film breakdown and pitting corrosion initiation. Thus, corrosion inhibitors can be added to fresh concrete as admixtures. In this work, we used a new eco-friendly bio-admixture (BA), produced by a Gram-negative bacteria (*Pseudomonas*). BA was added at concentration of 10 v/v % to various simulated electrolytes representative of concrete pore solutions (CPS) extracted from different concrete mixtures (CEM I, CEM II and CEM III; $w/c = 0.45$). The objectives of this work were to study the influence of (1) the chemical composition of CPS and (2) the bio-admixture on the electrochemical behaviour and the surface chemical composition of C15 carbon steel, used for reinforcement of building concrete. For that purpose, electrochemical measurements (corrosion potential E_{corr} as a function of time, polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy) were performed first in 0.1 M NaOH reference solution to understand the electrochemical behaviour of C15 mild steel by and then compared to those obtained in simulated CPS without or with BA. The pH of the synthetic CPS was adjusted to 13. The electrochemical results were combined to surface analysis by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and surface reflectivity. Experiments were also carried out in chlorides solution in order to study the effect of BA in localized corrosion conditions.

Keywords: carbon steel, oxide layer, concrete pore solution, bio-admixture, chlorides, embedded concrete, corrosion.